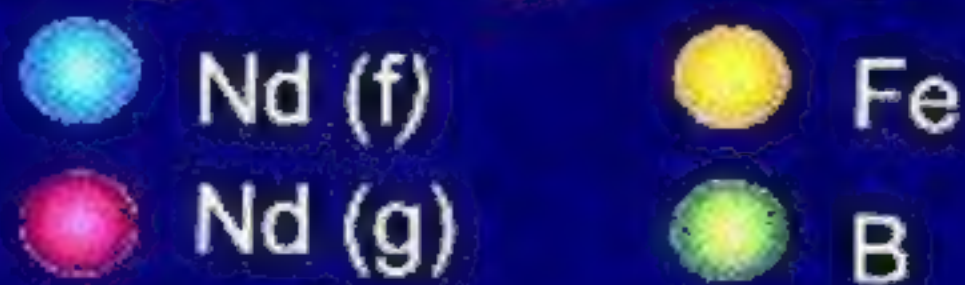
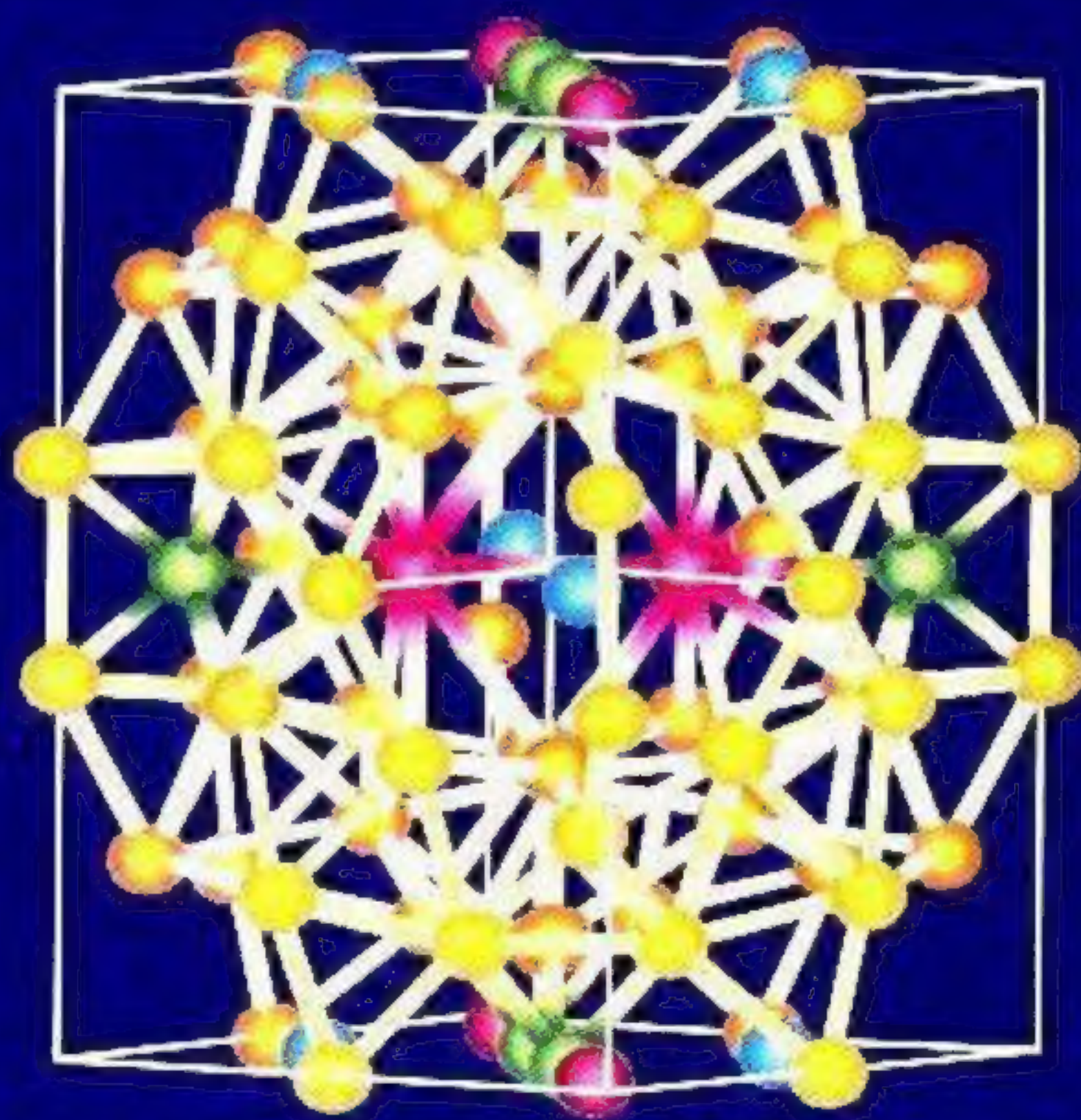


LƯU TUẤN TÀI (chủ biên)
THÂN ĐỨC HIỀN, TẠ VĂN KHOA

HỢP CHẤT LIÊN KIM LOẠI Nd-Fe-B DẠNG KHỐI VÀ MÀNG



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

LƯU TUẤN TÀI (Chủ biên)
THÂN ĐỨC HIỀN, TẠ VĂN KHOA

HỢP CHẤT LIÊN KIM LOẠI Nd-Fe-B
DẠNG KHỐI VÀ MÀNG
(Sách chuyên khảo)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Nam châm đất hiếm - kim loại chuyển tiếp (nam châm đất hiếm) có năng lượng từ cao được phát hiện vào những năm 70 của thế kỷ trước. Cho đến nay, theo các tài liệu công bố, các nam châm đất hiếm loại Nd-Fe-B siêu kết thương mại có giá trị năng lượng $((BH)_{\max})$ trong khoảng 25 -50 MGOe, gấp 5-10 lần năng lượng của các nam châm hợp kim AlNiCo.

Nam châm đất hiếm là sự kết hợp giữa kim loại 3d có mô men từ cao và kim loại đất hiếm có dị hướng từ cao. Với các đặc tính từ vượt trội, các nam châm đất hiếm đã được sử dụng ngày càng nhiều trong các lĩnh vực thay thế các nam châm khác. Việc sử dụng nam châm đất hiếm với năng lượng từ cao dẫn đến việc giảm thiểu kích thước, năng lượng tiêu thụ giảm, song các tính năng của thiết bị lại tăng lên.

Các nghiên cứu cơ bản về hợp chất đất hiếm – kim loại chuyển tiếp là điều kiện tiên quyết để chế tạo các nam châm có chất lượng cao.

Việt Nam có nguồn tài nguyên đất hiếm rất phong phú. Vào đầu những năm 80 của thế kỷ trước, các nhà khoa học Việt Nam đã thành công trong việc tách chiết các nguyên tố đất hiếm dưới dạng các ôxit riêng rẽ và chế tạo hỗn hợp các kim loại đất hiếm nhóm nhẹ (mishmetal). Điều này đã tạo nguồn khích lệ các nhà khoa học trong nước triển khai nghiên cứu và đưa vào ứng dụng các vật liệu chứa đất hiếm.

Tập tài liệu này giới thiệu các kết quả nghiên cứu vật liệu liên kim loại đất hiếm – kim loại chuyển tiếp loại Nd-Fe-B ở dạng khối, dạng màng dày, màng mỏng đơn và đa lớp nhằm làm cơ sở để chế tạo các nam châm đất hiếm do PGS tiến sĩ Lưu Tuấn Tài chủ biên.

Các kết quả nghiên cứu được thực hiện trong khuôn khổ các đề tài nghiên cứu khoa học công nghệ trọng điểm cấp Nhà nước; các đề tài nghiên cứu cơ bản trọng điểm cấp Nhà nước; các đề tài, dự án sản xuất thử, thử nghiệm cấp Bộ và các chương trình hợp tác khoa học

công nghệ với nước ngoài trong giai đoạn từ 1982 đến 2007 do các tác giả chủ trì hoặc đóng vai trò chủ chốt. Ngoài ra, nội dung chủ yếu của tài liệu này được công bố trong các bài báo khoa học đăng trong các tạp chí khoa học và kỷ yếu của các hội nghị khoa học ở trong và ngoài nước. Nội dung chính của tài liệu này còn được trình bày trong các bản luận văn tiến sĩ và thạc sĩ đã được bảo vệ trong thời gian qua.

Tập tài liệu bao gồm các phần chính sau:

- Lịch sử phát triển nam châm; sơ lược về các tính chất của hợp chất liên kim loại Nd-Fe-B.
- Công nghệ và các tính chất của hợp chất liên kim loại đất hiếm - kim loại chuyển tiếp Nd-Fe-B dạng khối và băng.
- Công nghệ và các tính chất của hợp chất Nd-Fe-B dạng màng mỏng đơn lớp và đa lớp.
- Công nghệ chế tạo và các tính chất của nam châm Nd-Fe-B đã chế tạo và đưa vào ứng dụng ở Việt Nam.
- Phần phụ lục.

Sau mỗi chương đều có các tài liệu tham khảo.

Các tác giả xin cảm ơn sự cộng tác của các đồng nghiệp: Nguyễn Phú Thùy, Nguyễn Hoàng Lương, Phạm Quang Niệm, Nguyễn Hữu Đức, Hoàng Ngọc Thành, Nguyễn Minh Hồng, Phạm Hồng Quang, (phòng thí nghiệm Vật lý nhiệt độ thấp (Trường Đại học Tổng hợp (cũ)), Nguyễn Phúc Dương (Viện đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu - ITIMS) và ông C.O. Kim (Trường Đại học Chung Nam, Hàn Quốc).

Các tác giả xin cảm ơn các ý kiến đóng góp của các quý đọc giả.

Hà Nội, tháng 1 năm 2010

Các tác giả

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu.....	3
Mục lục	5
Danh mục các chữ viết tắt.....	8
Chương 1. Lịch sử và tính chất của nam châm Nd-Fe-B.....	10
1.1 Lịch sử phát triển của nam châm vĩnh cửu	10
1.2 Các tính chất của hợp chất liên kim loại Nd-Fe-B.....	14
1.2.1 Công thức hóa học, cấu trúc tinh thể và giản đồ trạng thái	14
1.2.2 Giản đồ trạng thái Nd-Fe-B.....	18
1.2.3 Tính chất từ của Nd-Fe-B.....	21
Chương 2. Công nghệ chế tạo và các tính chất của hợp chất Nd-Fe-B dạng khối.....	25
2.1 Công nghệ chế tạo mẫu hợp chất Nd-Fe-B	25
2.1.1 Phương pháp nấu hợp kim bằng lò hồ quang trong môi trường khí bảo vệ	25
2.1.2 Mẫu bột định hướng	30
2.2 Các tính chất từ cơ bản của một số hợp chất trên cơ sở $R_2Fe_{14}B$	35
2.2.1 Ảnh hưởng của Co, Al, Y, Er lên hợp chất $R_2Fe_{14}B$	36
2.2.2 Ảnh hưởng của Pr lên hợp chất $Nd_2Fe_{14}B$	57
2.2.3 Một số tính chất từ của hợp chất MM-Fe-B	61
2.2.4 Ảnh hưởng của Zr lên hợp chất $Nd_{16}Fe_{76}B_8$	70
2.3 Cấu trúc và tính chất từ của băng Nd-Fe-B chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh.....	74
2.3.1 Ảnh hưởng của tốc độ nguội đến cấu trúc và tính chất từ của băng nguội nhanh.....	75
2.3.2 Ảnh hưởng của xử lý nhiệt đến cấu trúc và tính chất từ của băng.....	80
2.3.3 Băng nguội nhanh Nd-Fe-B pha tạp Ga.....	84

Chương 3. Công nghệ chế tạo và các tính chất của màng	
mỏng Nd-Fe-B.....	92
3.1 Giới thiệu về khả năng chế tạo nam châm đất hiếm dạng màng và ứng dụng.....	92
3.2 Một số tính chất đặc trưng của màng Nd-Fe-B.....	93
3.2.1 Cơ chế lực kháng từ	93
3.2.2 Hạt và kích thước đômen	94
3.2.3 Các màng đa lớp có tương tác.....	95
3.2.4 Cấu trúc dạng cột.....	96
3.3 Các phương pháp đã sử dụng để chế tạo màng Nd-Fe-B	97
3.4 Cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B đơn lớp.....	100
3.4.1 Màng Nd-Fe-B chế tạo trên hệ phun xạ catot với tốc độ lắng đọng thấp và chân không thấp	100
3.4.2 Màng Nd-Fe-B chế tạo trên hệ phun xạ catot với tốc độ lắng đọng cao và chân không cao.....	105
3.4.3 Ảnh hưởng của điều kiện phun xạ đến cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B	105
3.4.4 Ảnh hưởng của lớp đệm và bảo vệ	121
3.4.5 Ảnh hưởng của chiều dày lớp Nd-Fe-B.....	135
3.4.6 Ảnh hưởng của thành phần màng.....	139
3.4.7 Màng mỏng có cấu trúc hai pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$	148
3.4.8 Quá trình đảo từ và cơ chế lực kháng từ của màng mỏng Nd-Fe-B.....	155
3.5 Cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B đa lớp.....	158
Chương 4. Công nghệ chế tạo nam châm Nd-Fe-B và các	
tính chất.....	174
4.1 Tính chất từ của hợp chất làm nam châm.....	174
4.1.1 Từ độ của các hợp chất làm nam châm.....	174
4.1.2 Trường dị hướng.....	177
4.1.3 Độ cảm từ vi phân $\chi_{ac}(T)$	177
4.1.4 Phân tích và thảo luận kết quả.....	178

4.1.5 Các đặc tính của vật liệu.....	179
4.2 Công nghệ chế tạo nam châm bột thiếu kết Nd-Fe-B.....	182
4.2.1 Nghiên cứu công nghệ chế tạo nam châm bột thiếu kết loại Nd-Fe-B.....	184
4.2.2 Nam châm thiếu kết loại $Nd_{15}Fe_{78-x}Co_xB_7$ và NdFeCoAlB.....	191
4.2.3 Nam châm thiếu kết loại (NdPrCe)FeB (Didym-Fe-B).....	194
4.2.4 Nam châm thiếu kết dùng vật liệu đất hiếm công nghiệp.....	199
4.2.5 Nghiên cứu chế tạo nam châm thiếu kết từ nguyên liệu công nghiệp với khối lượng 5 kg một lần nấu.....	207
4.2.6 Phương pháp tách vữa trong hydro	210
4.3 Công nghệ chế tạo nam châm kết dính từ băng nguội nhanh	215
4.3.1 Mở đầu	215
4.3.2 Công nghệ chế tạo nam châm MQ1.....	218
4.3.3 Nam châm MQ1 từ nguyên liệu Trung Quốc.....	224
4.4 Phương pháp tách vữa tái hợp trong hydro HDDR	236
4.4.1 Hệ thiết bị HDDR.....	236
4.4.2 Quy trình chế tạo mẫu nam châm kết dính từ bột HDDR.....	238
Phụ lục 1. Các thông số từ liên quan đến nam châm.....	251
Phụ lục 2. Bảng chuyển đổi đơn vị.....	253
Phụ lục 3. Một số ứng dụng của nam châm Nd-Fe-B khối.....	254
Phụ lục 4. Một số ứng dụng của màng Nd-Fe-B	263

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Tên	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
AFM	Atomic Force Microscopy	Hiển vi lực nguyên tử
AES	Auger Electron Spectroscopy	Phổ điện tử Auger
CCLKT	Coercivity Mechanism	Cơ chế lực kháng từ
DCD	DC Demagnetization	Đường cong khử từ DC
DSC	Diferential Scanning Calorimeter	Phân tích nhiệt vi sai
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy	Phổ tán xạ năng lượng tia X
FE-SEM	Field Emission -Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử phát xạ trường
HDDR	Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination	Phương pháp tách vỡ tái hợp trong hydro
HRSEM	High Resolution Scanning Electron Microscopy	Hiển vi điện tử quét phân giải cao
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	Hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao
IRM	Isothermal Remanent Magnetization	Đường cong khử từ đẳng nhiệt
MEMS	Micro Electro Mechanical System	Hệ thống vi điện cơ điện tử
MQ1	Magnequench	Nam châm chế tạo bằng công nghệ nguội nhanh
PLD	Pulse Laser Deposition	Lắng đọng bằng xung laze

RA	Rapid Annealing	Ủ nhiệt nhanh
RE-TM	Rare Earth – Transitional Metal	Đất hiếm – Kim loại chuyển tiếp
RF	Radio Frequency	Tần số vô tuyến
SPD	Singular Point Detection	Điểm dị thường
SW	Stoner - Wohlfarth	Lý thuyết Stoner - Wohlfarth
TA	Traditional Annealing	Ủ nhiệt truyền thống
VSM	Vibrating Sample Magnetometer	Từ kế mẫu rung
XRD	X-Ray Diffraction	Nhiễu xạ tia X

CHƯƠNG 1

LỊCH SỬ VÀ TÍNH CHẤT CỦA NAM CHÂM Nd-Fe-B

1.1. Lịch sử phát triển của nam châm vĩnh cửu đất hiếm – kim loại chuyển tiếp [1.1]

Vật liệu từ cứng – nam châm vĩnh cửu là một nhánh nghiên cứu liên tục lâu đời nhất của khoa học. Nguồn gốc của nó đã bị bụi thời gian che phủ, chỉ biết rằng nó đã có mặt ở Trung Quốc hàng thế kỷ trước kỷ nguyên của chúng ta. Trong khoảng thời gian rất dài, qua nhiều thế kỷ trước đây, vật liệu từ cứng hay cụ thể là loại nam châm vĩnh cửu duy nhất được biết đến lúc đó là loại quặng của oxýt sắt Fe_3O_4 , có trong tự nhiên với tên gọi là hòn đá thần kỳ (lode stone hay way stone). Vật liệu này đã được sử dụng để làm dụng cụ chỉ hướng cho những người đi biển và thám hiểm rừng rậm. Tên gọi “Magnet” có xuất xứ từ tên của một địa phương có tên là Magnesia, một địa phương ở Hy Lạp cổ, nơi đã tìm thấy quặng Fe_3O_4 đầu tiên.

Trong sách “De Magnete” xuất bản năm 1600, William Gilbert đã mô tả 3 cách để chế tạo nam châm, đó là: tiếp xúc thép với đá thần kỳ, đặt thanh thép theo phương Bắc – Nam của quả đất rồi rèn nó và cách thứ 3 là nung đỏ một thanh thép rồi đặt nó theo hướng từ trường của trái đất. Cho đến năm 1857 người ta đã chế tạo được nam châm trên cơ sở hợp kim thép vonfram.

Ngành từ học nói chung và lĩnh vực nam châm vĩnh cửu nói riêng mặc dù đã có từ lâu đời nhưng thật sự mới phát triển mạnh mẽ trong thế kỷ XX. Năm 1917, người Nhật đã phát hiện ra hợp kim thép chứa coban hàm lượng cao có từ tính hơn hẳn các loại thép trước đó, đánh dấu một bước tiến trong việc chế tạo nam châm vĩnh cửu nhân tạo.

Năm 1931, hợp kim đầu tiên chứa Fe, Ni, Al với tên gọi là hợp kim AlNi đã được Mishima (một người Nhật) chế tạo. Do đó hợp kim này còn có tên hợp kim Mishima, mở đầu cho một họ nam châm rất

nổi tiếng con được chế tạo và sản xuất cho đến ngày nay. Đó là hợp kim AlNiCo.

Đầu những năm 50 của thế kỷ trước, nam châm pherit lục giác với công thức hóa học là $MFe_{12}O_{19}$ (M là Ba, Sr, Pb hoặc là tổ hợp của chúng) đã được tình cờ phát hiện tại hãng Philip (Hà Lan) trong quá trình nghiên cứu, phát triển, tìm kiếm các vật liệu pherit từ mềm phục vụ cho nhu cầu nóng bỏng về thông tin liên lạc trong đại chiến thế giới lần thứ hai. Đây là loại pherit có dị hướng đơn trục lớn là vật liệu để chế tạo nam châm vĩnh cửu năng lượng cao lúc bấy giờ.

Đầu những năm 60 của thế kỷ trước, nhóm nghiên cứu của Karl Strnat tại trường đại học tổng hợp Dayton, bang Ohio (Mỹ) đã phát hiện ra hợp kim $SmCo_5$ có khả năng dùng để chế tạo nam châm vĩnh cửu có năng lượng từ cao kỷ lục, mở ra một trang mới về một họ vật liệu từ cứng vô cùng quan trọng cho đến bây giờ, họ nam châm đất hiếm.

Trong những năm 70, do việc cung cấp coban trên thị trường thế giới bị giảm một cách đáng kể bởi cuộc nội chiến ở Công Gô (Châu Phi), là nơi cung cấp tới 50% sản lượng coban trên toàn thế giới, làm cho giá nguyên liệu chế tạo nam châm đất hiếm $SmCo_5$ trở nên quá đắt. Do vậy, các nghiên cứu nhằm thay thế coban cũng như tìm kiếm vật liệu từ cứng mới để chế tạo nam châm vĩnh cửu đã được đẩy mạnh trên toàn thế giới. Kết quả là sự ra đời của họ nam châm đất hiếm $Sm_2(CoCuFeZr)_{17}$ và đặc biệt là phát minh ra loại nam châm Nd-Fe-B vào năm 1983 do Sagawa và các cộng sự tại hãng kim loại đặc biệt Sumitomo ở Nhật Bản công bố, cùng đồng thời với bốn nhóm nghiên cứu khác ở Mỹ mà đại diện là : N.Koon, J.Becker, G.Hadjipanayis, J.Croat. [1.2 - 1.5].

Sự ra đời của nam châm Nd-Fe-B

Trong bức thư gửi tạp chí Nature vào năm 1935 với tiêu đề ‘Một hợp kim từ với lực kháng từ rất lớn’, hai tác giả người Nga V.Drozzina và R.Janus [1.6] đã báo cáo kết quả khảo sát trên hợp kim Nd + 7% trọng lượng Fe cho thấy giá trị lực kháng từ đạt 342kA/m

(4.300 Oe) và nhấn mạnh rằng: đây là giá trị lớn chưa hề khảo sát thấy trong sắt tinh khiết hoặc bất cứ một hợp kim nào của sắt. Đáng tiếc là các kết quả này đã bị lãng quên. Do vậy, mặc dù các vật liệu trên cơ sở kim loại Fe có đặc trưng như của loại nam châm đất hiếm SmCo_5 đã được quan tâm từ lâu nhưng đã không có một hợp chất nào có khả năng trở thành vật liệu từ cứng được biết đến cho đến tận năm 1978 [1.7]. Các pha R-Fe với cấu trúc loại CaCu_5 không tồn tại, còn loại R_2Fe_{17} trong đó R là các nguyên tố đất hiếm nhẹ lại có nhiệt độ Curie quá thấp, chỉ có giá trị xung quanh nhiệt độ phòng. Để tìm kiếm và thay thế các hợp chất kim loại gốc không thể đáp ứng được các yêu cầu để trở thành vật liệu từ cứng đã đề cập ở trên có hai hướng nghiên cứu khác nhau đã được thực hiện và kết quả đã được công bố ở hội nghị về từ học và vật liệu từ tổ chức tại Pittsburgh (Mỹ) vào tháng 11 năm 1983 về phương pháp chế tạo các nam châm vĩnh cửu trên cơ sở hợp kim R-Fe. Một hướng phát triển trên cơ sở công nghệ làm lạnh nhanh bằng phương pháp phun băng (melt spinning) từ các hợp kim kim loại R-Fe nhằm tìm kiếm pha mới tạo thành từ các điều kiện cực đoan như vậy. Các hệ hợp chất kim loại đã được nghiên cứu đều xuất phát từ phát hiện của Clark [1.8] cho thấy hợp chất hai nguyên ở trạng thái vô định hình $\text{Tb}_{0.33}\text{Fe}_{0.67}$ sau khi xử lý nhiệt xuất hiện lực kháng từ cỡ 240 kA/m (3kOe).

Việc M.Sagawa tìm ra vật liệu Nd-Fe-B đã được chính Sagawa viết trong báo cáo mời tại hội nghị về nam châm đất hiếm và ứng dụng của chúng, tổ chức tại Nhật năm 2000 [1.9]. Trong hội nghị mang tên “Các nam châm đất hiếm từ cơ bản đến ứng dụng” tổ chức tại viện nghiên cứu kim loại quốc gia ở Tokyo vào ngày 31/1/1978, Sagawa đã đặc biệt quan tâm tới báo cáo của tiến sĩ Masaaki Harnono với tiêu đề “Giản đồ pha của các hệ R-Co và từ tính của RCO_5 và R_2Co_{17} ”. Báo cáo chủ yếu đề cập và giải thích hệ R-Co, tuy nhiên có giành ít phút giải thích tại sao hệ R-Fe không thể được sử dụng để chế tạo nam châm vĩnh cửu. Theo tác giả, là do nhiệt độ Curie của R_2Fe_{17} quá thấp vì khoảng cách hai nguyên tử Fe ở vị trí dumbell (quả tạ treo) quá ngắn dẫn đến tính không ổn định sắt từ của hệ hợp chất liên kim loại này. Do vậy, Sagawa đã nghĩ rằng, có thể đưa các nguyên tử có

bán kính nhỏ như cacbon chèn vào R_2Fe_{17} để làm dân khoảng cách tương tác ở vị trí dumbbell, làm cho tương tác ở vị trí này thay đổi dẫn đến cải thiện tính chất từ của hợp chất liên kim loại. Sagawa đã chuẩn bị rất nhiều hợp kim từ các nguyên tố R, Fe, C và cả B nữa bằng phương pháp nóng chảy hồ quang và sớm đã lưu ý thấy xuất hiện một pha mới có nhiệt độ Curie đặc biệt cao hơn các hợp kim hai nguyên của R, Fe, và C hoặc B. Tuy nhiên, động lực chủ yếu thúc đẩy Sagawa và nhóm của mình tìm phát hiện ra hợp chất liên kim loại Nd-Fe-B chính là sự quan tâm đặc biệt đối với hợp chất $NdCo_5$ là hợp chất có nhiệt độ tái định hướng spin ở xung quanh nhiệt độ phòng. Bằng cách loại bỏ các họ hợp kim với Nd đã được nghiên cứu trước đó và cải tiến qui trình công nghệ chế tạo các nam châm trên cơ sở $NdCo_5$ với các nhiệt độ tái định hướng spin khác nhau, Sagawa đã phát hiện và đặc biệt quan tâm, tập trung tiến hành thử với rất nhiều mẫu là hợp kim $Nd_{20}Fe_{66}B_{14}$ (theo tỉ lệ % nguyên tử) và phát hiện thấy một pha có đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ với nhiệt độ Curie $T_c \approx 300K$ và đường cong khử từ (từ độ phụ thuộc từ trường) giống như vật liệu từ cứng có trường dị hướng lớn. Đây chính là điểm xuất phát đi Sagawa và nhóm nghiên cứu của mình tìm ra nam châm loại Nd-Fe-B.

Ngày 2/6/1983 nhóm nghiên cứu đứng đầu là M. Sagawa của hãng các kim loại đặc biệt Sumitomo tại Nhật bản đã công bố đầu tiên về vật liệu nam châm vĩnh cửu trên cơ sở Fe (loại nam châm bột thiêu kết) với tích năng lượng cực đại $(BH)_{max} = 288 \text{ kJ/m}^3$ (36 MGOe). Đến tháng 11/1983 tại hội nghị từ quốc tế ở Pittsburgh, họ công bố đó là nam châm Nd-Fe-B. Các thông tin chi tiết về cơ sở, thành phần và qui trình công nghệ đã được M. Sagawa và các cộng sự công bố trên tạp chí chuyên ngành năm 1984 [1.10]. Qui trình công nghệ chế tạo nam châm bột thiêu kết Nd-Fe-B giống như qui trình chế tạo các nam châm $SmCo_5$. Kể từ đó đến nay qua rất nhiều bước phát triển năng lượng từ cực đại đã đạt tới giá trị chưa từng có đối với mọi loại nam châm từ trước tới nay tại nhiệt độ phòng là lớn hơn 400 kJm^{-3} (lớn hơn 5(MGOe). Năm 1985 Sagawa và các cộng sự đã công bố kết quả chế

tạo được nam châm Nd-Fe-B bằng phương pháp bột thiêu kết với các thông số cụ thể là: $B_r = 1.46 \text{ T}$, $MH_c = 736 \text{ kAm}^{-1}$ (9.2 kOe), giá trị BH_c chỉ kém hơn một chút so với MH_c , $(BH)_{\max} = 405 \text{ kJm}^{-3}$ (50.6 MGOe). Năm 2000, W.Rodewald và các cộng sự tại hội nghị về nam châm đất hiếm và các ứng dụng của chúng đã công bố kết quả chế tạo được nam châm Nd-Fe-B thiêu kết với các thông số cụ thể là: $B_r = 1.47 \text{ T}$, $MH_c = 960 \text{ kAm}^{-1}$ (12 kOe) và $(BH)_{\max} = 53 \text{ MGOe}$. Đến năm 2002, W.Rodewald và các cộng sự [1.11] bằng công nghệ đặc biệt đã chế tạo nam châm thiêu kết với các thông số kỷ lục $B_r = 1.5 \text{ Tesla}$ (15 kG), $MH_c = 7.8 \text{ kA/m}$ (9.8 kOe) và $(BH)_{\max} = 451 \text{ kJ/m}^3$ (56.7 MGOe), gần đạt tới giá trị mà theo lý thuyết là $J_s = 1.6 \text{ T}$ và $(BH)_{\max} = 63 \text{ MGOe}$ cho nam châm đơn pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

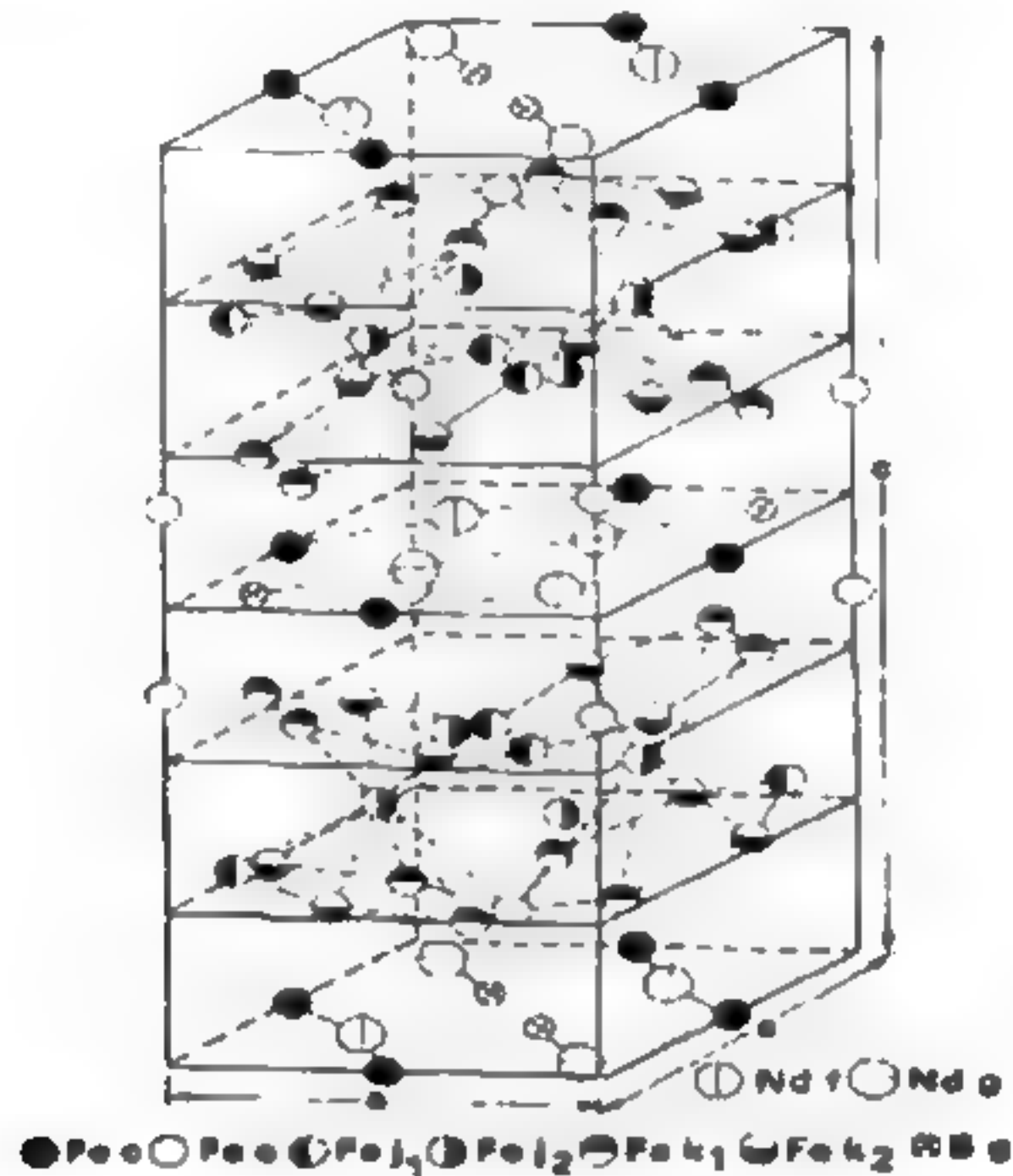
Cũng tại hội nghị từ ở Pittsburgh 11/1983, Croat và các cộng sự thuộc nhóm nghiên cứu của hãng General Motor (Mỹ) đã công bố nam châm chế tạo bằng phương pháp làm lạnh nhanh (melt-spinning), với thành phần hợp kim $\text{Nd}_{0.135}\text{Fe}_{0.817}\text{B}_{0.048}$ đạt giá trị tích năng lượng cực đại, $(BH)_{\max} = 14 \text{ MGOe}$ [1.12, 1.13]. Koon và Das [1.14], bằng cách tinh thể hoá hợp kim vô định hình $\text{La}_{0.020}\text{Nd}_{0.130}\text{Fe}_{0.783}\text{B}_{0.067}$ và $\text{La}_{0.005}\text{Pr}_{0.145}\text{Fe}_{0.783}\text{B}_{0.067}$ đã tạo được nam châm với giá trị tích năng lượng cực đại, $(BH)_{\max} = 13 \text{ MGOe}$. Hadjipanayis và các cộng sự [1.15, 1.16] cũng từ công nghệ làm lạnh nhanh sau đó ủ nhiệt từ hợp kim $\text{Pr}_{0.16}\text{Fe}_{0.76}\text{Si}_{0.03}\text{B}_{0.05}$ đã thu được nam châm với giá trị tích năng lượng cực đại, $(BH)_{\max} = 13 \text{ MGOe}$. Từ đó cho đến nay, qua các bước phát triển với việc áp dụng công nghệ ép nóng (hot pressing) và công nghệ ép nóng không khuôn (Die-upset) nam châm loại này đã đạt tới trên 45 MGOe [1.17, 1.18].

1.2 Các tính chất của hợp chất liên kim loại Nd-Fe-B

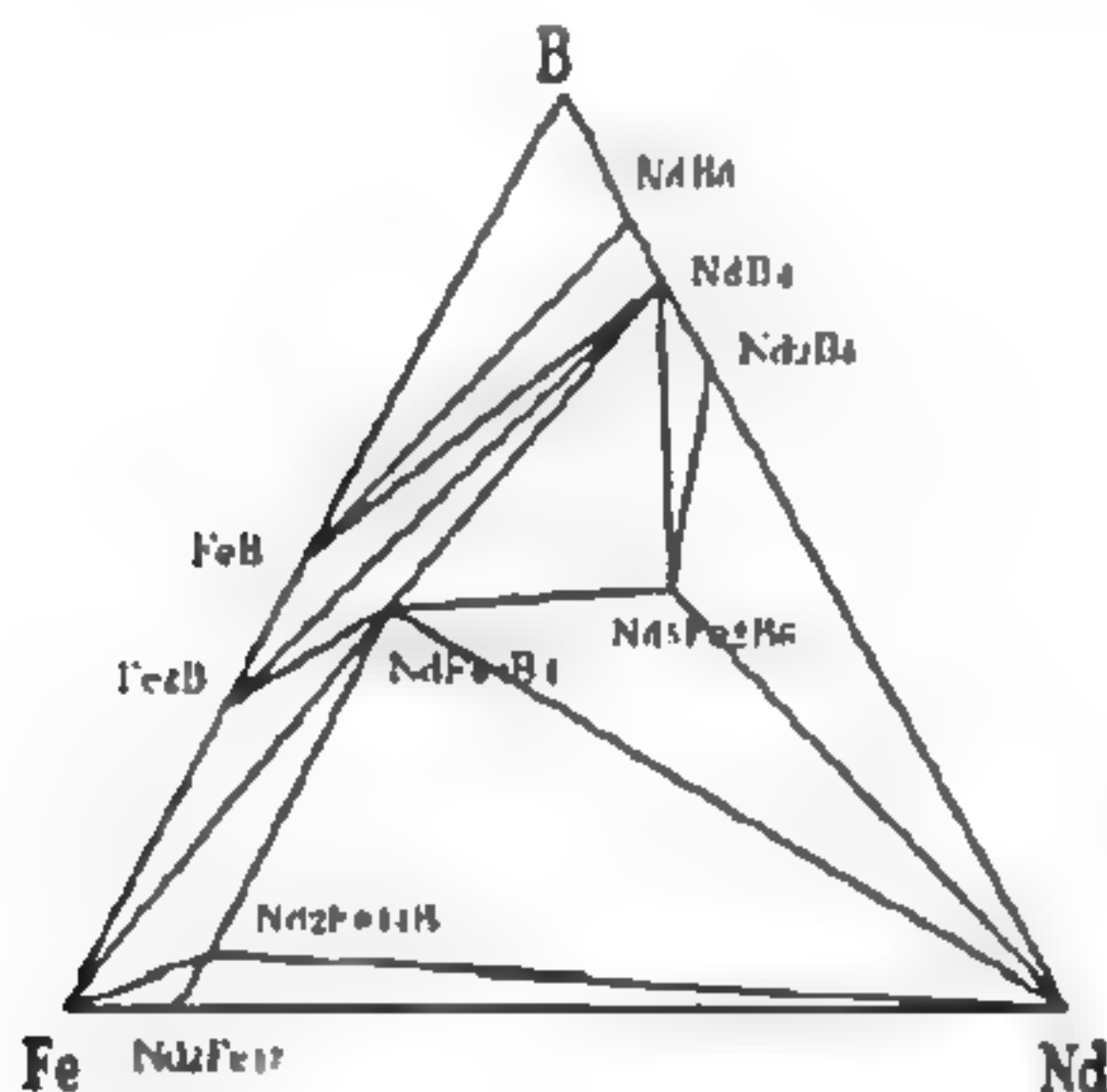
1.2.1 Công thức hóa học, cấu trúc tinh thể và giản đồ trạng thái

Công thức hóa học của Nd-Fe-B lúc đầu được xác định rất khác nhau như: $\text{R}_3\text{Fe}_{21}\text{B}$ [1.19, 1.20], $\text{R}_3\text{Fe}_{20}\text{B}$ [1.21], $\text{R}_3\text{Fe}_{20}\text{B}_2$ [1.22], $\text{R}_5\text{Fe}_{25}\text{B}_3$ [1.23] và $\text{R}_3\text{Fe}_{16}\text{B}$ trong công trình sớm hơn nữa khi nghiên cứu về tinh thể học của hệ R-Fe-B của nhóm người Nga [1.24]. Công

thức hóa học hợp thức pha chính của các nam châm Nd-Fe-B đã được các tác giả trong tài liệu [1.25-1.29] đồng thời xác định chính xác là $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có cấu trúc tinh thể tứ giác xếp chặt thuộc nhóm không gian $P4_2/mnm$ với vị trí của các nguyên tử Nd, Fe, B chính xác được liệt kê trong bảng 1.1. Hình 1.1a,b là cấu trúc tinh thể và giản đồ pha của pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

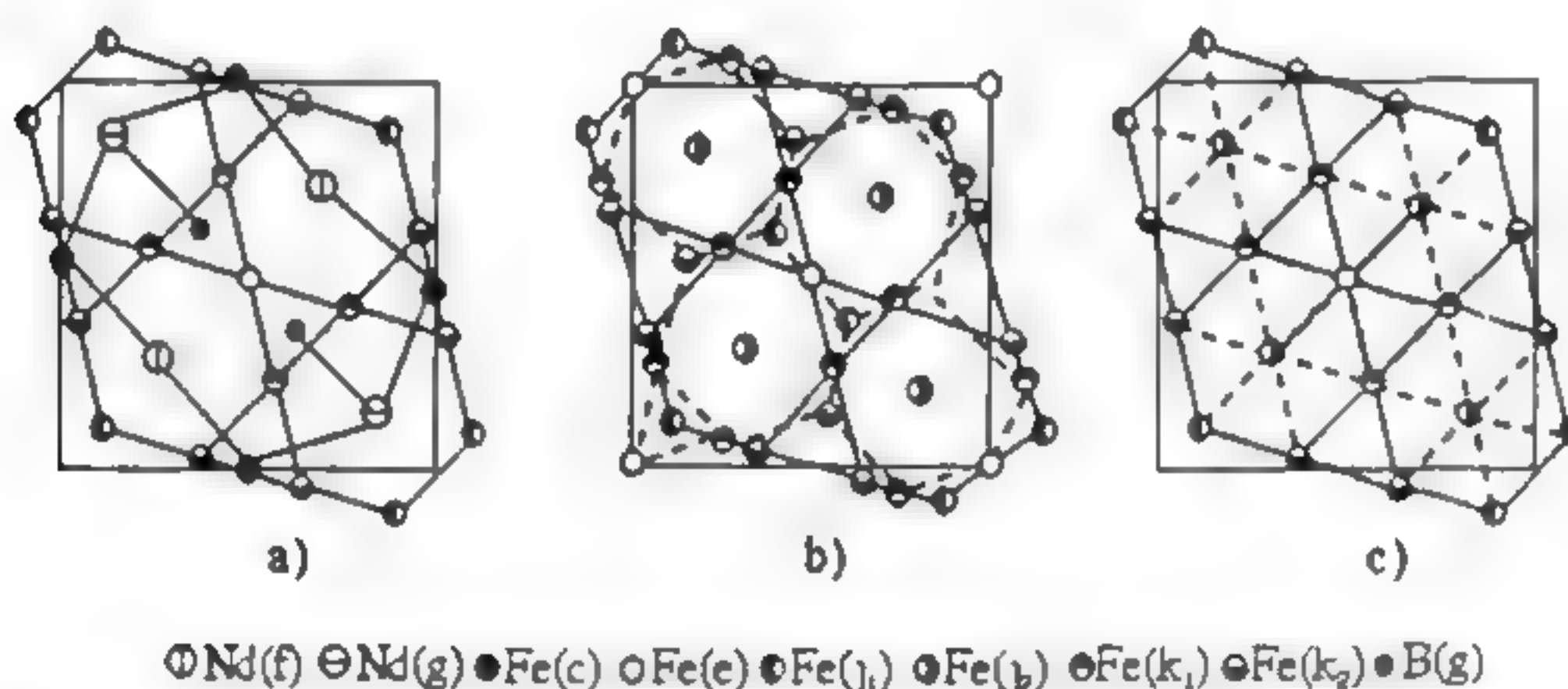


Hình 1.1a. Cấu trúc tinh thể pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1.25]



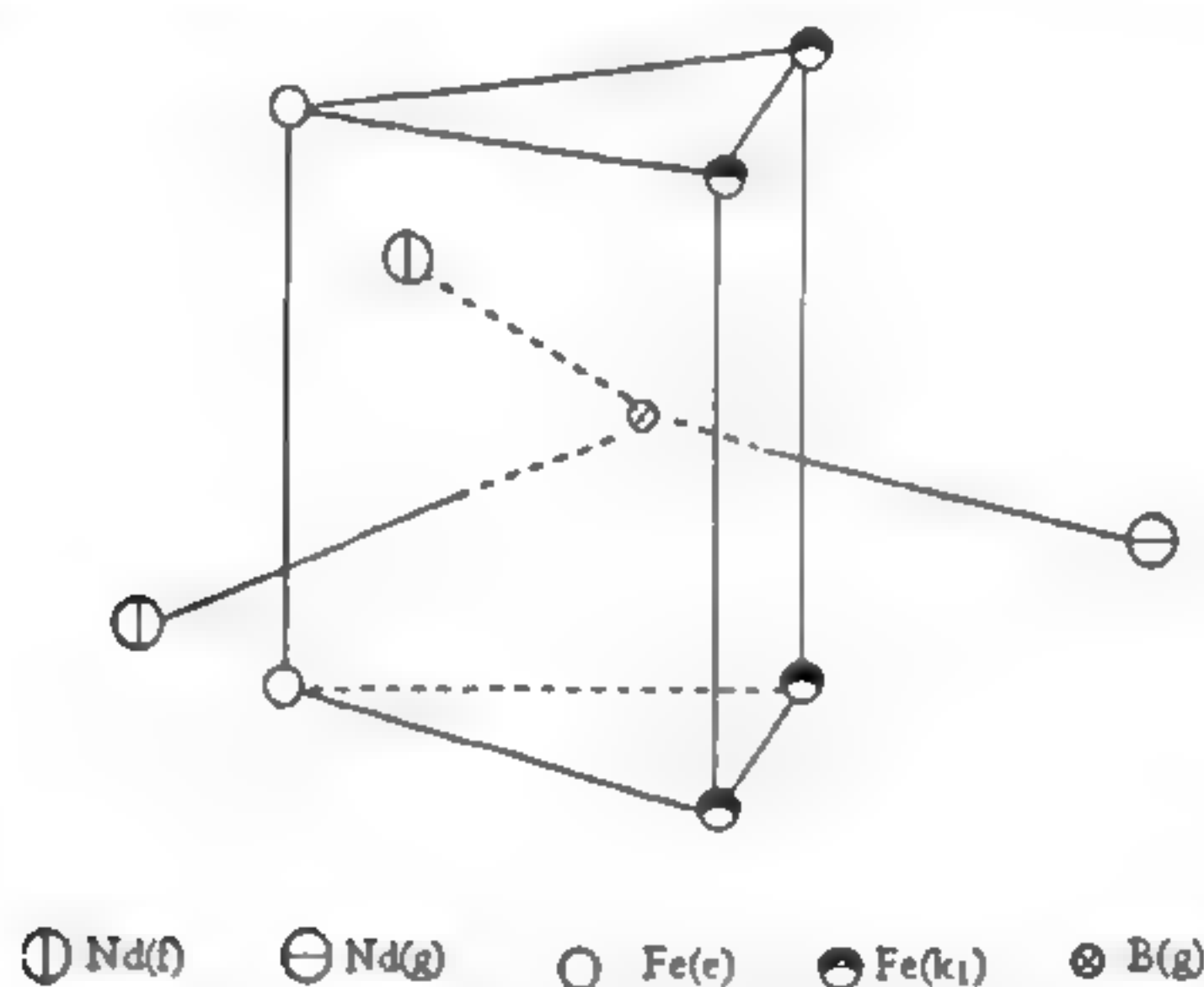
Hình 1.1.b. Giản đồ pha Nd-Fe-B [1.26]

Tinh thể của pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (2:14:1) có cấu trúc khối tứ diện (hình 1.1), thuộc nhóm không gian $P4_2/\text{mmn}$ với kích thước ô cơ sở (tại nhiệt độ phòng, 20°C) là $a = 0,8803 \text{ nm}$, $c = 1,2190 \text{ nm}$ và ở 400°C là $a = 0,8783 \text{ nm}$, $c = 1,2209 \text{ nm}$. Biểu hiện bất thường của hằng số mạng $a(20^\circ\text{C}) < (400^\circ\text{C})$ trong khi $c(20^\circ\text{C}) > c(400^\circ\text{C})$ cho thấy có sự ảnh hưởng mạnh của hiệu ứng trật tự từ lên cấu trúc tinh thể. Mỗi ô cơ sở chứa 4 phân tử 2:14:1, bao gồm 68 nguyên tử, trong đó có 6 vị trí không tương đương của Fe, hai vị trí không tương đương của Nd và một vị trí của B [1.30, 1.31]. Toạ độ các nguyên tử (ở 20°C) được trình bày trên bảng 1.1. Toạ độ này thường được dùng làm toạ độ gốc để phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X. Tập hợp các nguyên tử tạo nên một phân bố không gian điện từ thích hợp và tương tác tĩnh điện lên điện từ $4f$ của Nd và $3d$ của Fe khiến từ độ định hướng theo một hướng nhất định nào đó của ô cơ sở. Hướng trục của từ độ của tinh thể 2:14:1, ở trạng thái khử từ nhiệt, nằm theo trục dài của ô cơ sở (trục c , hướng $[001]$) và gọi là trục dễ từ hoá. Ngược lại, theo hướng $[111]$ là hướng khó từ hoá. Hiệu ứng định hướng từ độ này được gọi là dị hướng từ tinh thể. Để định lượng, người ta thường dùng khái niệm trường dị hướng tinh thể có giá trị tương đương với một cường độ từ trường cần thiết để quay mô men từ (từ hướng trục dễ) sang hướng trục khó từ hoá.



Hình 1.2. Hình chiếu của (a) mặt đáy và lớp Fe đầu tiên, (b) ba lớp Fe đầu tiên, và (c) lớp Fe đầu tiên và lớp j_2 của ô mạng cơ bản pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [1.28]

Hình chiếu của một số lớp trong ô cơ ban được trình bày trên hình 1.2 [1.32]. Toàn bộ các nguyên tử Nd và B được thể hiện trên hình 1.2, và chỉ có 4 nguyên tử Fe(c) trong số 56 nguyên tử Fe không được thể hiện khi cắt hình chiếu tại $z = 0$ và $z = 1/2$ (hình 1.1 và hình 1.2.a). Giữa hai mặt này, các nguyên tử Fe hình thành nên 3 mạng sắp xếp khác nhau. Các vị trí Fe(k_1), Fe(k_2), Fe(j_1) và Fe(e) tạo thành hai dãy lục giác lệch nhau một góc 30° , chúng gần với mạng của vị trí Fe(j_2) (hình 1.2.b). Hình 1.2.c chỉ ra tọa độ hình tam giác đều của các nguyên tử Fe(j_2) và lớp Fe đầu tiên có cấu trúc lục giác. Mặc dù vị trí Fe(j_2) có tọa độ z không trùng với nhóm không gian nào, nhưng nó rất gần với giá trị $z = 1/4$ (xem bảng 1.1), do vậy các lớp của nguyên tử Fe(j_2) hầu như nằm chính xác ở giữa các mặt có chứa Nd và B. Tọa độ của nguyên tử B trong pha 2:14:1 khá đơn giản (hình 1.3). Mỗi nguyên tử B chiếm vị trí ở tâm của hình lăng trụ tam giác tạo nên bởi 3 nguyên tử Fe gần nhất ở mặt bên trên và bên dưới (hoặc $z = 1/2$). Các nguyên tử Fe (e) và Fe(k_1) có xu thế dịch về phía mặt có chứa B so với các nguyên tử Fe khác trong mạng, khoảng cách B-Fe(k_1) bằng 2,10 Å và B-Fe(e) bằng 2,12 Å là ngắn nhất trong cấu trúc 2:14:1. Liên kết giữa các lớp Fe trên và dưới mặt có chứa Nd và B như trên hình 1.3 tạo nên sự ổn định cấu trúc của pha 2:14:1.



Hình 1.3. Lăng trụ tam giác có chứa nguyên tử B trong cấu trúc

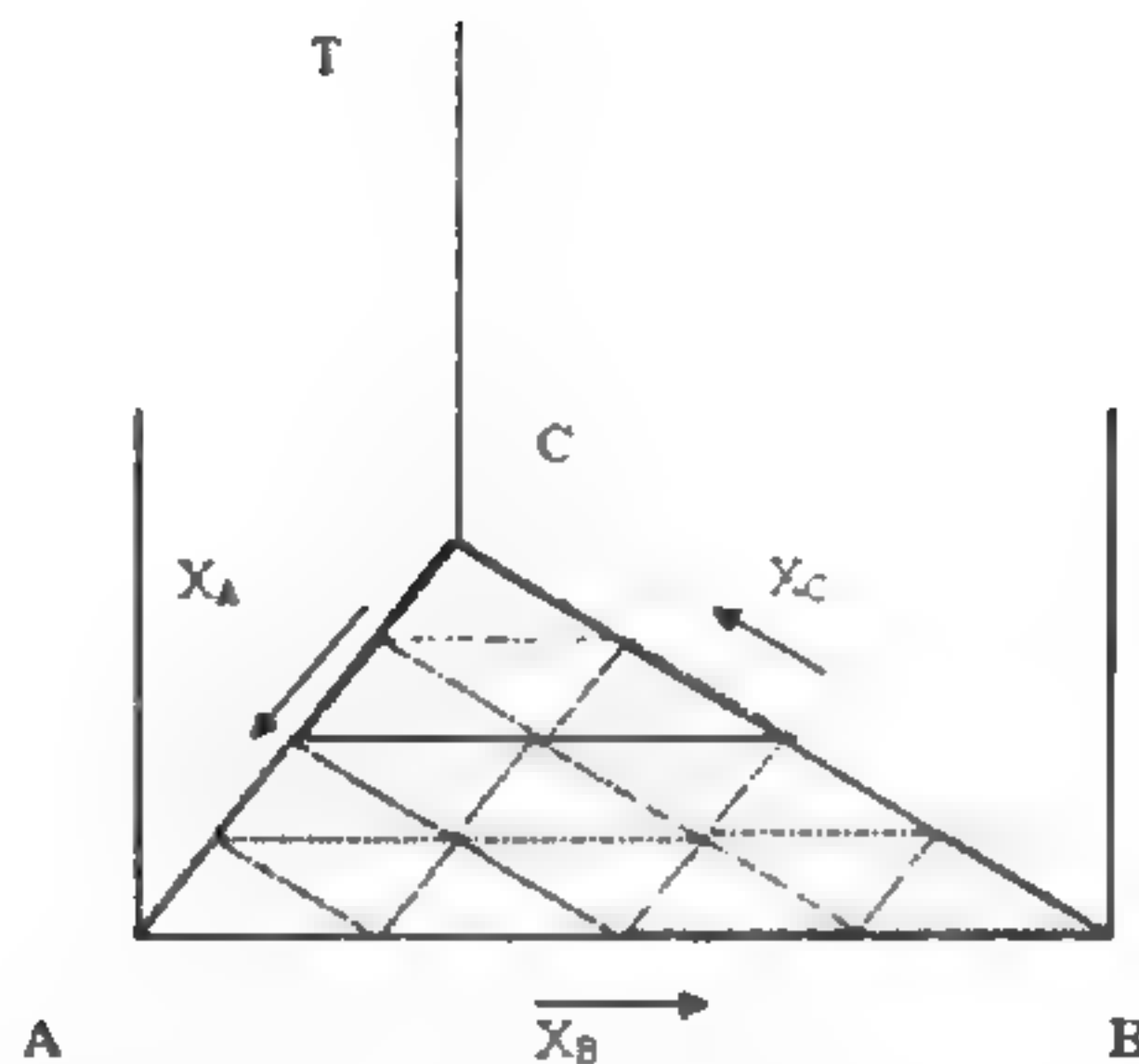
Nd₂Fe₁₄B [1.28]

Bảng 1.1. Toạ độ các nguyên tử và hằng số mạng của pha $Nd_2Fe_{14}B$ ở các nhiệt độ khác nhau [1.28]

Nguyên tử	Toạ độ					
	20°C			400°C		
	x	y	z	x	y	z
Nd(4f)	0,268	0,268	0	0,264	0,264	0
Nd(4g)	0,140	-0,140	0	0,137	-0,137	0
Fe(16k ₁)	0,223	0,567	0,127	0,223	0,569	0,129
Fe(16k ₂)	0,038	0,360	0,1758	0,039	0,359	0,177
Fe(8j ₁)	0,098	0,098	0,2045	0,097	0,097	0,206
Fe(8j ₂)	0,317	0,317	0,2464	0,318	0,318	0,248
Fe(4e)	0,5	0,5	0,1139	0,5	0,5	0,1135
Fe(4c)	0	0,5	0	0	0,5	0
B(4g)	0,371	- 0,371		0,362	- 0,36	0
a(Å)		8,803			8,783	
c(Å)		12,19			12,209	

1.2.2 Giảm đồ trạng thái Nd-Fe-B [1.33, 1.34]

Hệ ba thành phần được tạo thành từ ba cấu tử, bởi vậy, để xác định thành phần của hỗn hợp phải biết hai nồng độ. Nếu tính cả các biến bao gồm nhiệt độ và áp suất thì cần phải bốn biến để biểu diễn. Xét trường hợp đẳng áp thì còn lại ba biến. Như vậy, số pha cực đại là 4, số bậc tự do là 3. Các nồng độ được vẽ trên một tam giác đều được gọi là tam giác nồng độ, ba đỉnh là ba cấu tử. Trục vuông góc với mặt phẳng nồng độ là trục nhiệt độ.



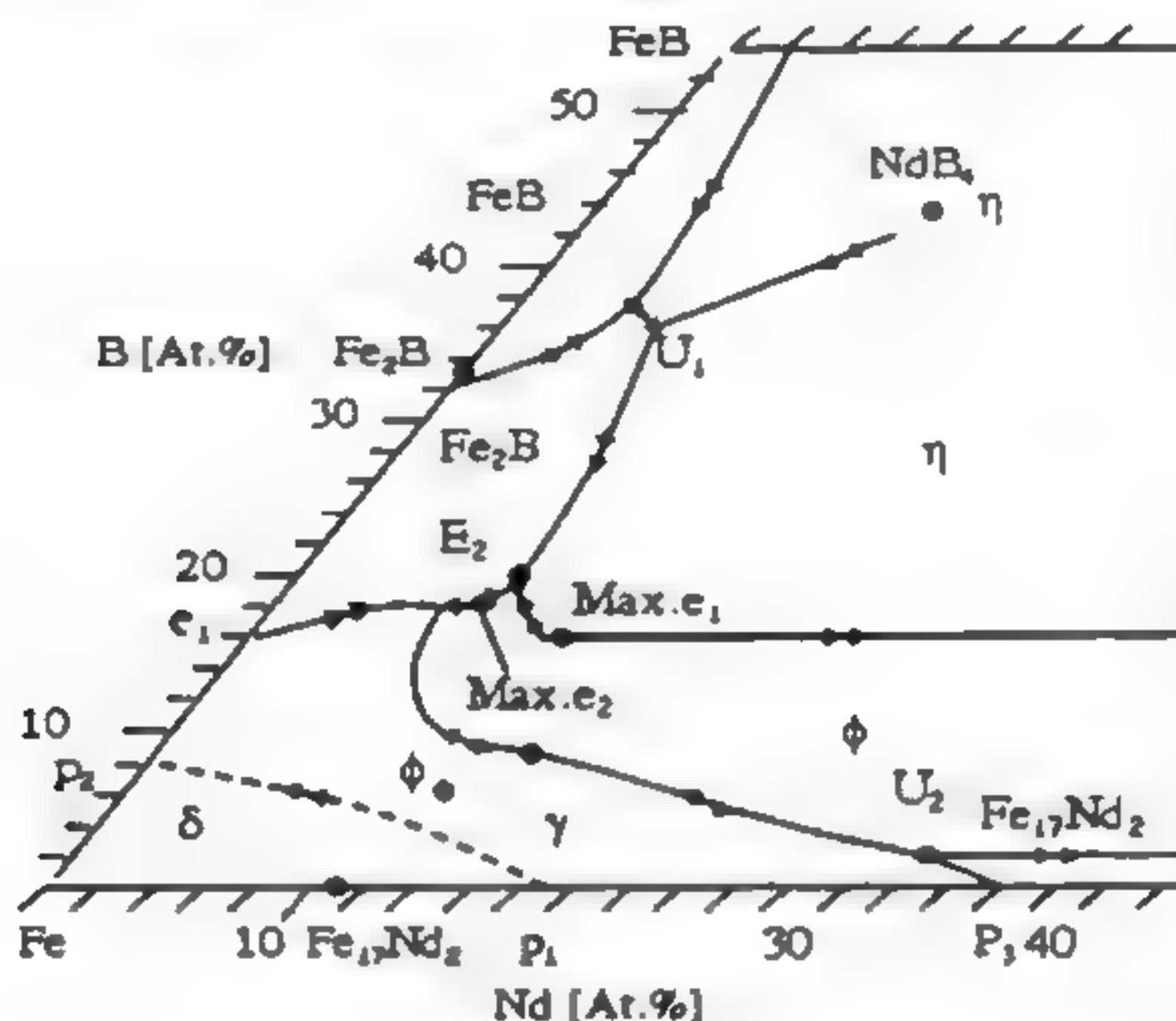
Hình 1.4. Giản đồ nhiệt độ - thành phần của hệ ba nguyên A, B, C [1.33]

Giản đồ như vậy gọi là giản đồ nhiệt độ - thành phần có dạng lăng trụ (hình 1.4). Cạnh thẳng đứng là các hệ một thành phần A, B, C. Mặt thẳng đứng của lăng trụ là hệ 2 thành phần A - B, B - C, C - A. Các điểm nằm trong hình lăng trụ biểu diễn hệ ba thành phần. Trên mặt phẳng nồng độ, đường song song với một cạnh tam giác nồng độ tương ứng với các thành phần có nồng độ không đổi của cấu tử ở góc đối diện. Nghiên cứu giản đồ pha của hệ ba nguyên (hay lớn hơn) là rất phức tạp, vì vậy người ta thường sử dụng các mặt cắt để biểu diễn các giản đồ trên mặt phẳng.

Theo quy tắc pha, không thể có nhiều hơn bốn pha cùng tồn tại ở trạng thái cân bằng, vì vậy chỉ có 3 khả năng xảy ra phản ứng đóng rắn ba thành phần: phản ứng cùng tinh $E: L \rightarrow S_1 + S_2 + S_3$, phản ứng chuyển $U: L + S_1 \rightarrow S_2 + S_3$ và phản ứng bao tinh $P: L + S_1 + S_2 \rightarrow S_3$. Trong giản đồ hệ 3 nguyên Nd-Fe-B, vùng giàu Fe là vùng được quan tâm cho nam châm vĩnh cửu. Các pha ổn định hai nguyên là $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ và Fe_2B , và ba nguyên là $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(\phi)$, $\text{Nd}_{1+\epsilon}\text{Fe}_4\text{B}_4(\eta)$ ($\epsilon \sim 0,1$) và $\text{Nd}_5\text{FeB}_6(\rho)$. Nhiệt độ có thể hình thành pha ϕ là khá rộng (từ 650°C đến 1180°C).

Tuy nhiên, ứng với nhiệt độ khác nhau pha ϕ sẽ được hình thành theo các phản ứng chuyển hoặc phản ứng cùng tinh. Nhìn chung, pha ϕ luôn được hình thành đồng thời với các pha khác như η , Fe_2B ,

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ và Nd. Vì vậy, thực chất nam châm Nd-Fe-B luôn là nam châm đa pha. Hình chiếu đường lỏng lên tam giác nồng độ được thể hiện trên hình 1.5. Các mũi tên kép trên đường bão hoà chỉ ra hướng thay đổi thành phần chất lỏng khi hạ nhiệt độ. Thành phần xung quanh pha ϕ được đặc trưng bằng các đường bão hoà của pha lỏng với Fe và ϕ , với ϕ và η , và với ϕ và Fe_2B .

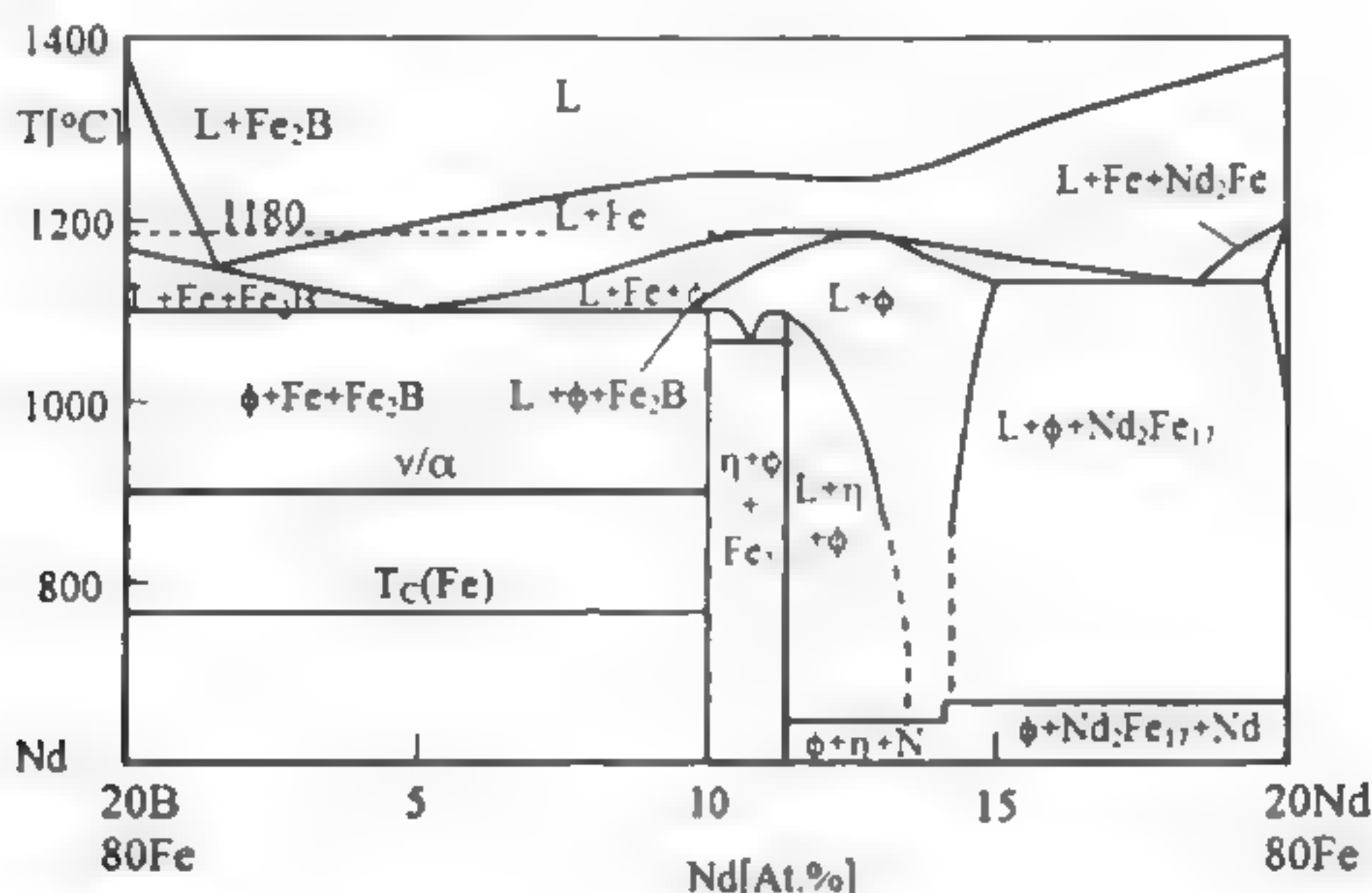


Hình 1.5. Hình chiếu đường lỏng lên tam giác nồng độ của giản đồ pha Nd-Fe-B [1.33]

Hình 1.6 là mặt cắt nhiệt độ - nồng độ tại thành phần Fe = 80% (nguyên tử) và thành phần Nd và B thay đổi trong khoảng Nd + B = 20%. Ta thấy rằng, tại nhiệt độ 655°C với thành phần Nd khoảng 12% đến 14%, xảy ra phản ứng cùng tinh $L \Rightarrow \phi + \text{Nd} + \eta$. Phản ứng cùng tinh này đã tạo ra cấu trúc hạt bao gồm pha 2:14:1 (ϕ - pha chính) xen kẽ bằng các lớp giàu Nd và pha $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ (η) (pha phụ).

Thành phần cụ thể của hợp kim dùng để chế tạo nam châm là $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Theo Omerod [1.35] hợp kim này gồm 4 pha tinh thể khác nhau. Ngoài pha từ cứng $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có khoảng 27% trọng lượng Nd, pha giàu Nd ở biên hạt là pha có khoảng 80% trọng lượng Nd. Pha giàu Nd này có điểm nóng chảy là 900 K, nó tồn tại ở trạng thái lỏng trong suốt thời gian thiêu kết làm tăng mật độ khối tới 99% mật

độ lý thuyết. Ngoài ra tồn tại pha $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}_4$ là pha có nhiệt độ Curie thấp cỡ 10 K và Nd kim loại ở dạng tự do thường tập hợp ở tam điểm nơi tiếp xúc các hạt $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Theo một số tài liệu khác tập hợp trong [1.36], ngoài pha chính 2:14:1 trong nam châm vĩnh cửu trên cơ sở hợp kim Nd-Fe-B còn có một số pha khác đã được xác định là pha giàu Neodym (F.c.c), pha giàu Bơ: NdFe_4B_4 , pha giàu sắt (F.c.c), pha $\text{Nd}_{1+x}\text{Fe}_4\text{B}$, pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$, pha α - Fe



Hình 1.6. Mặt cắt nhiệt độ - nồng độ tại thành phần $Fe = 80\%$ (nguyên tử) và Nd và B thay đổi trong khoảng $Nd + B = 20\%$ [1.32]

1.2.3 Tính chất từ của Nd₂Fe₁₄B

Bảng 1.2 trình bày một số thông số của pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ở nhiệt độ phòng [1.37]. Trong đó: T_C là nhiệt độ Curie; T_{sr} là nhiệt độ tái định hướng spin; J_s là từ độ bão hoà; K_1, K_2 , là hằng số dị hướng từ tinh thể; H_A là trường dị hướng; a và c là hằng số mạng theo trục x và trục z ; D_X là mật độ lý thuyết (tính theo giản đồ nhiễu xạ tia X).

Từ bảng 1.2 có thể thấy rằng pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có nhiệt độ T_C tương đối cao hơn nhiệt độ phòng, từ độ bão hoà J_s lớn (1,6 Tesla), đồng thời pha này có hằng số dị hướng K_1 khá cao (5 MJ/m^3) và nhiệt độ tái định hướng spin T_{sr} đủ thấp. Vì vậy nó là pha được quan tâm nhiều nhất trong công nghệ chế tạo nam châm đất hiếm hệ ba nguyên

Nd-Fe-B. Khi thay thế một phần Nd trong pha này bằng một lượng nhỏ (cỡ 1-2% nguyên tử) các nguyên tố đất hiếm khác như Dy, Sm có thể cải thiện đáng kể tính chất từ của nam châm [1.30].

Bảng 1.2. Một số thông số của pha $Nd_2Fe_{14}B$ ở nhiệt độ phòng [1.37].

$R_2Fe_{14}B$ (R=)	T_C (K)	T_{sr} (K)	M_s (T)	K_1	K_2	μ_0H_A (T)	a (Å)	c (Å)	D_x (g/cm ³³)
				(MJ/m ³)					
Nd	588	142 (135°)	1,60	5,0	0,66	7,5	8,79	12,177	7,62

(*) T_{sr} là 135K theo các tài liệu [1.30 - 1.40]

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1.1] Lưu Tuấn Tài, Giáo trình Vật liệu từ, NXB ĐHQG Hà Nội, (2008).
- [1.2] J.J.Becker, J.Appl.Phys.,55, 2067, (1984).
- [1.3] J.J.Croat, J.F.Herbst, R.W.Lee, and F.E.Pinkerton, J.Appl.Phys. 55, 2078, (1984).
- [1.4] N.C.Koon and B.N.Das, J.Appl.Phys.55, 2063, (1984).
- [1.5] G.C.Hadjipanayis, R.C.Hazelton, J.Appl.Phys.55, 207, (1984).
- [1.6] V.Drozzina và R.Janus, Nature, 135, 36-37, (1935).
- [1.7] J.F. Herbst, Reviews of Modern Physics, 63, No.4, 819, (1991).
- [1.8] A.E. Clark, Appl. Phys. Lett, 23, 642, (1973).
- [1.9] M.Sagawa, Proceeding of the sixteenth International workshop on Rare Earth Magnets and their applications, pag.17, Japan, (2000).

- [1.10] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto and Y. Matsuura, J. Appl. Phys. 55, 2083-2087, (1984).
- [1.11] W. Rodewald, B. Wall, M. Katter, K. Uestuener, I.E.E.E. Trans. Mag 38, 2955, (2002).
- [1.12] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, Appl. Phys. Lett. 44, 148, (1984).
- [1.13] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, and F.E. Pinkerton, J. Appl. Phys. 55, 2078, (1984).
- [1.14] N.C. Koon and B.N. Das, J. Appl. Phys. 55, 2063, (1984).
- [1.15] G.C. Hadjipanayis, R.C. Hazelton, and K.R. Lawless, Appl. Phys. Lett. 43, 797, (1983).
- [1.16] G.C. Hadjipanayis, R.C. Hazelton, and K.R. Lawless, J. Appl. Phys. 55, 207, (1984).
- [1.17] R.W. Lee, Appl. Phys. Lett. 46, 790, (1985).
- [1.18] J.J. Croat, J. Less-Common Metal, 148, 7, (1989).
- [1.19] H.H. Stadelmaier, N.A. El-Masry, Mater. Lett. 2, 169, (1983)
- [1.20] G.C. Hadjipanayis, R.C. Hazelton, and K.R. Lawless, J. Appl. Phys. 55, 2073, (1984).
- [1.21] G.C. Hadjipanayis, R.C. Hazelton, and K.R. Lawless, Appl. Phys. Lett, 43, 797, (1983).
- [1.22] F. Spada, C. Abache, and H. Oesterreicher, J. Less. Common. Met., 99, L21, (1984).
- [1.23] A.V. Deryagin, E.N. Tarasov, A.V. Andreev, V.N. Moskalev, and A.I. Kozlov, JETP Lett. 39, 629, (1984).
- [1.24] N.F. Chaban, Yu.B. Kuzma, N.S. Bilonizhko, O.O. Kachmar, and N.V. Petriv, Dopov. RSR, Ser.A, No.10, 873, (1979)
- [1.25] D. Givord, H.S. Li, and J.M. Moreau, Solid State Commun., 50, 497, (1984).
- [1.26] J.F. Herbst, and J.J. Croat, J. Appl. Phys., 55, 3023, (1984).

- [1.27] J.F.Herbst, J.J.Croat, F.E. Pinkerton, and W. B. Yelon, Phys. Rev, B29, 4176, (1984).
- [1.28] J.F.Herbst, J.J.Croat, J.Appl.Phys., 57, 4086, (1985).
- [1.29] C.B.Shoemaker, D.P.Shoemaker, and R. Furchart, Acta Crystallogr. C 40, 1665, (1984).
- [1.30] Herbst, J.F., Reviews of Modern Physics, Vol.63, No.4, (1991).
- [1.31] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton, W. B. Yelon, Phys. Rev. B, 29, pp. 4176 -4178, (1984).
- [1.32] G. J. Long, F. Grandjean , Supermagnets, Hard Magnetic Materials, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1990).
- [1.33] S. T. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, Ferromagnetic materials, Handbook on the properties of magnetically ordered substances. Vol. 4. North – Holland, (1988).
- [1.34] Ralph Skomski and J.M.D Coey - Permanent Magnetism - Institute of Physics publishing Bristol and Philadelphia, (1999).
- [1.35] J.Omerod, J. Less-Common Met., 111, 49, (1985).
- [1.36] C.Abache, and J.Oesterreicher, J.Appl.Phys., 60, 3671, (1986).
- [1.37] A.V.Andreev, A.V.Deryagin, S.M.Zadvorkin, and S.V.Terent'ev. Sov.Phys.Solid State 27, 987, (1985) .
- [1.38] D.Givord, H.S.Li, and R.Perrier de la Bathie, Solid state Commun. 51.857, (1984).
- [1.39] R.Grossinger, X.K.Sun, R.Eibler, K.H.J.Buschow, and H.R.Kirchmayr, J.Phys.(Paris) 46.C6-221, (1985).

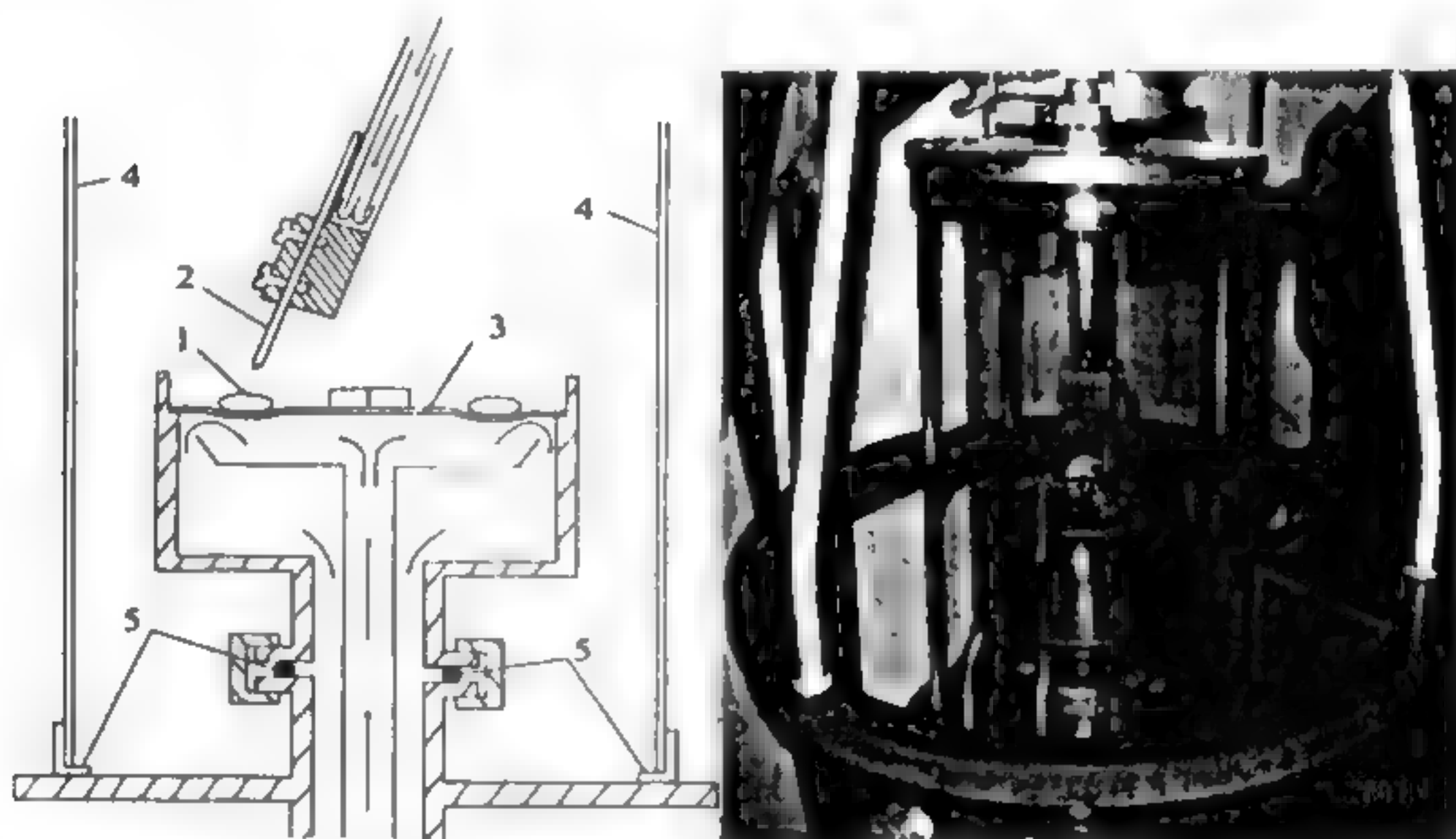
CHƯƠNG 2

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA HỢP CHẤT Nd-Fe-B DẠNG KHỐI

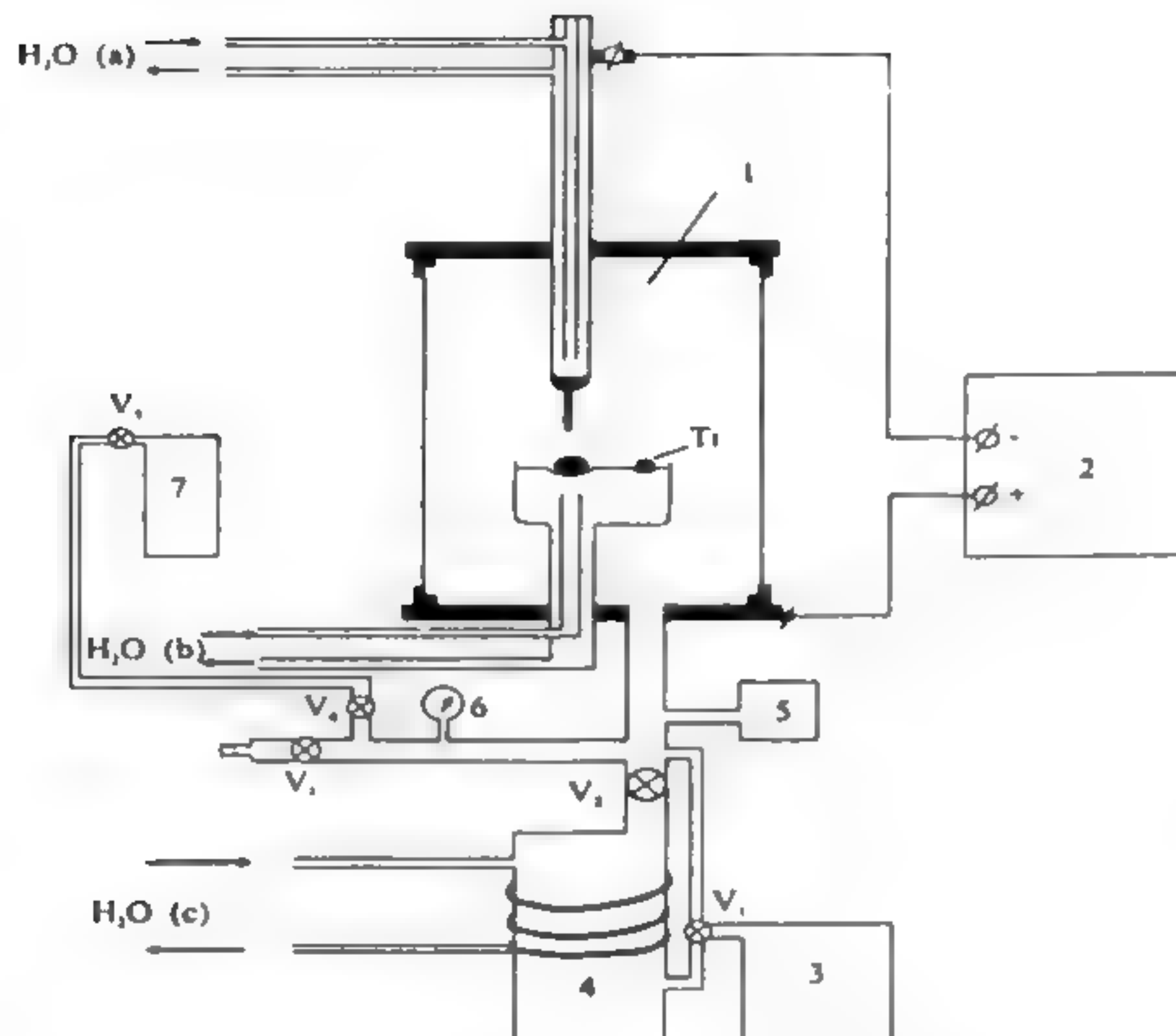
2.1 Công nghệ chế tạo mẫu hợp chất Nd-Fe-B

2.1.1 Phương pháp nấu hợp kim bằng lò hồ quang trong môi trường khí bảo vệ [2.1]

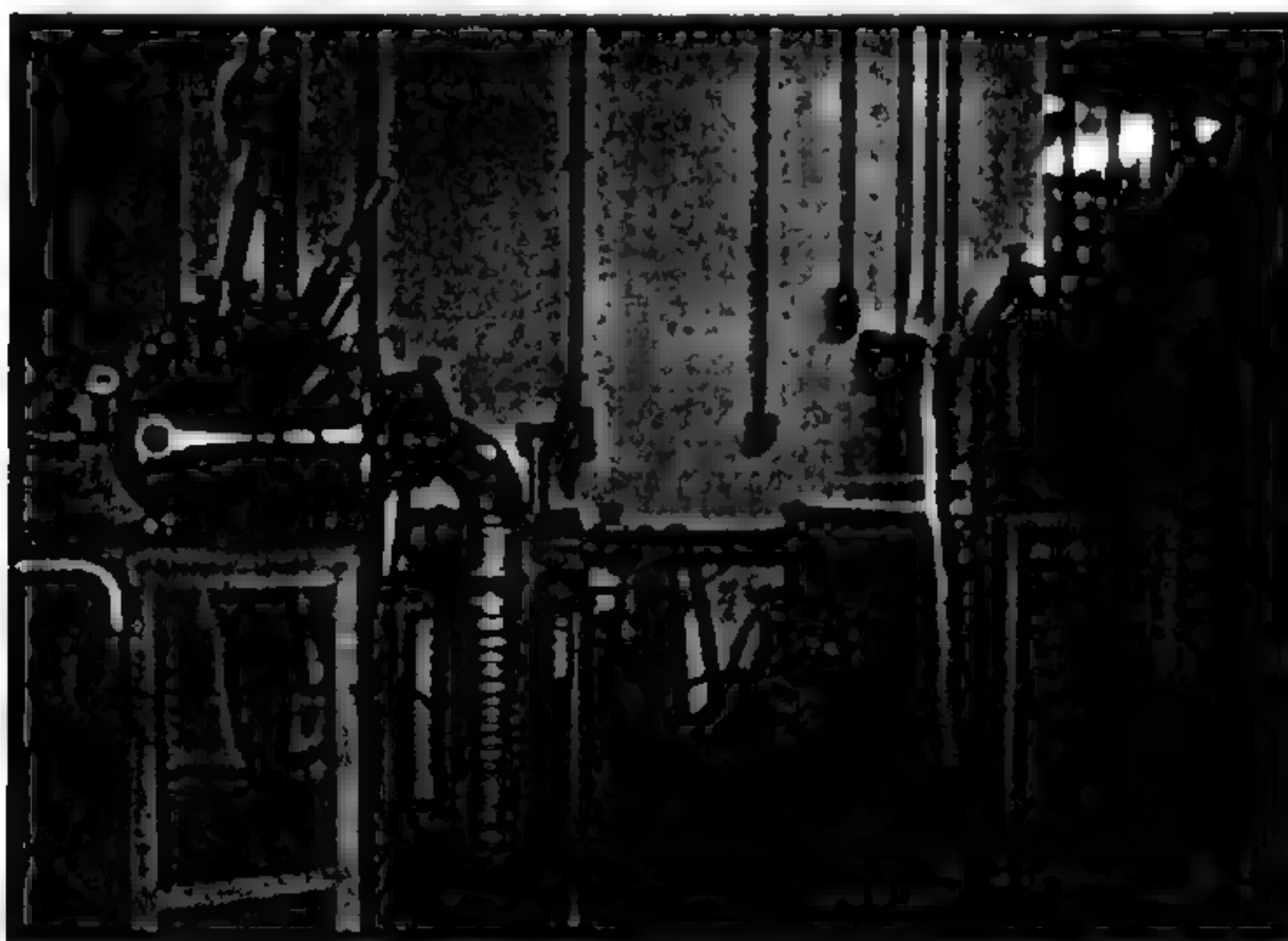
Các mẫu hợp kim thường được nấu bằng phương pháp nóng chảy hồ quang, phương pháp nấu bằng sóng cao tần, trung tần hoặc bằng các lò điện trở thông thường. Dưới đây chúng tôi sẽ trình bày phương pháp nấu hồ quang trong môi trường khí bảo vệ rất thông dụng để nấu các kim loại và hợp kim đất hiếm trong các phòng thí nghiệm và trong công nghiệp. Sơ đồ của hệ nấu mẫu bằng phương pháp nóng chảy hồ quang của bộ môn vật lý nhiệt độ thấp cũng như ảnh hệ nấu mẫu bằng phương pháp nóng chảy hồ quang của viện đào tạo quốc tế về khoa học vật liệu (ITIMS) được đưa ra trong các hình 2.1, 2.2, 2.3.



Hình 2.1. Sơ đồ, ảnh nồi nấu và điện cực hồ quang trong hệ nấu mẫu bằng phương pháp hồ quang tại phòng thí nghiệm vật lý nhiệt độ thấp. (1: mẫu, 2: điện cực Wolfram, 3: nồi nấu, 4: buồng thạch anh, 5: vòng đệm chân không) [2.1]



Hình 2.2. Sơ đồ hệ nấu mẫu bằng phương pháp nóng chảy hồ quang tại phòng thí nghiệm vật lý nhiệt độ thấp (1:buồng nấu, 2: nguồn, 3:bơm sơ cấp, 4:bơm khuếch tán, 5:hệ đo chân không, 6: đồng hồ chân không, 7: chai khí Ar)[2.1]



Hình 2.3. Ảnh hệ nấu mẫu bằng phương pháp hồ quang tại viện ITIMS, Trường Đại học Bách Khoa Hà nội

Nói chung, đặc điểm của các hợp kim liên kim loại đất hiếm-kim loại chuyển tiếp là: hoạt tính hóa học cao, nhiệt độ nóng chảy cao và áp suất hơi bão hòa cao. Hai đặc điểm đầu đòi hỏi phải lựa chọn được vật liệu làm nồi nấu chịu được nhiệt độ cao, không tương tác hóa học với vật liệu nấu. Vật liệu thỏa mãn các yêu cầu khe khắt như vậy rất khó kiếm và nếu có thì cũng rất đắt tiền (ví dụ như vật liệu nitrid bo). Để giải quyết khó khăn này người ta đã sử dụng kỹ thuật nồi lạnh và kỹ thuật nấu treo. Kỹ thuật nấu treo cũng như kỹ thuật nấu lò cao tần đòi hỏi một máy phát tần số cao đắt tiền, kỹ thuật nấu treo lại chỉ nấu được một khối lượng mẫu nhỏ. Hơn thế nữa, sự bay hơi của các vật liệu nóng chảy khi dùng các phương pháp này gần gấp hai lần so với phương pháp nồi lạnh [2.2]. Chính vì vậy, kỹ thuật nồi lạnh được áp dụng phổ biến trong các phòng thí nghiệm và trong sản xuất.

*** Lò hồ quang**

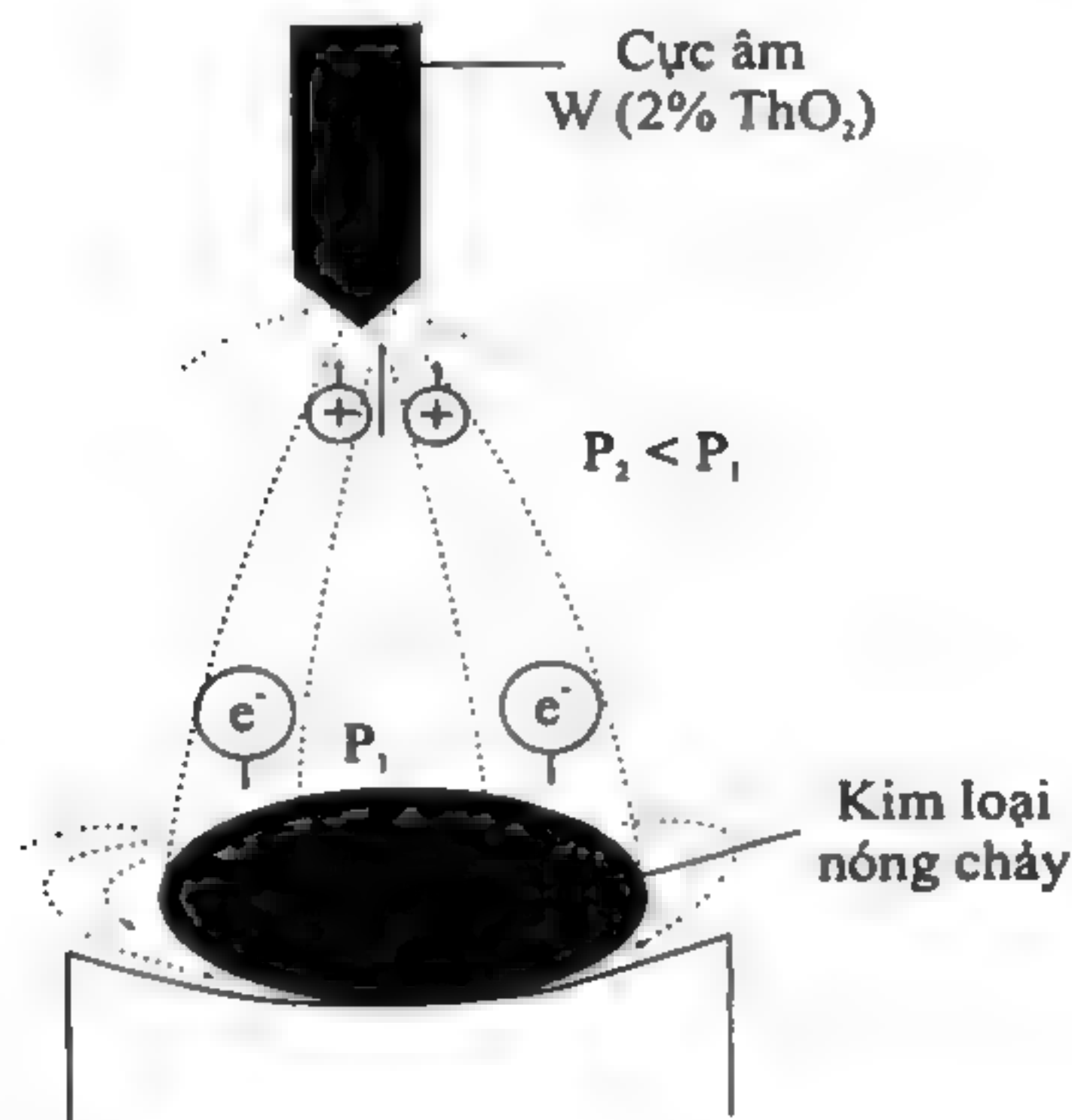
Nguyên lí: Trước hết nói về hồ quang, cho đến nay người ta thấy rằng hồ quang tạo ra áp suất cao lớn hơn áp suất khí quyển và là một loại plasma nhiệt độ thấp (nhiệt độ của hồ quang vào khoảng 10^5K). Hồ quang có thể phân chia thành 3 vùng:

- Vùng âm cực,
- Cột hồ quang,
- Vùng cực dương.

Cực âm bị nung nóng do sự va chạm mạnh của các hạt ion dương, cực dương bị nung nóng do các điện tử nhiệt bốc hơi (hình 2.4). Sự làm bắn vật liệu nóng chảy trong quá trình nấu phụ thuộc vào dòng khối lượng giữa cực âm và cực dương. Vật liệu làm cực dương bốc bay do nóng chảy ở nhiệt độ cao có thể chia thành hai loại. Một phần vật liệu bốc bay bị phân ly thành ion dương và điện tử. Các điện tử bị rơi trở lại cực dương, các ion dương chuyển động về phía cực âm, tham gia vào cột hồ quang nóng sáng, tới đập vào cực âm, truyền toàn bộ động năng của chúng làm mòn cực âm và làm cực âm nóng lên. Một phần vật liệu làm cực dương (phần này không tham gia vào cột hồ quang) không bị phân ly thành ion dương và điện tử, chủ yếu là

vật liệu bị bốc bay từ bề ngoài của phần nóng chảy, do sự chênh lệch cao của nhiệt độ ở bề mặt nóng chảy so với phần tiếp xúc ở đáy nồi mà bị kéo trở lại và được giữ lại trong không gian giữa phần nóng chảy và vật liệu làm nồi.

Một tình trạng tương tự như vậy cũng xảy ra trong vùng cực âm. Một phần vật liệu làm cực âm bị phân ly thành ion dương và điện tử. Các điện tử nhiệt bốc hơi chuyển động về phía cực dương, nung nóng vật liệu làm cực dương, các ion dương bị kéo trở lại cực âm. Do đó, cả hai loại ion dương của cực âm và cực dương không bao giờ tới được cực dương.

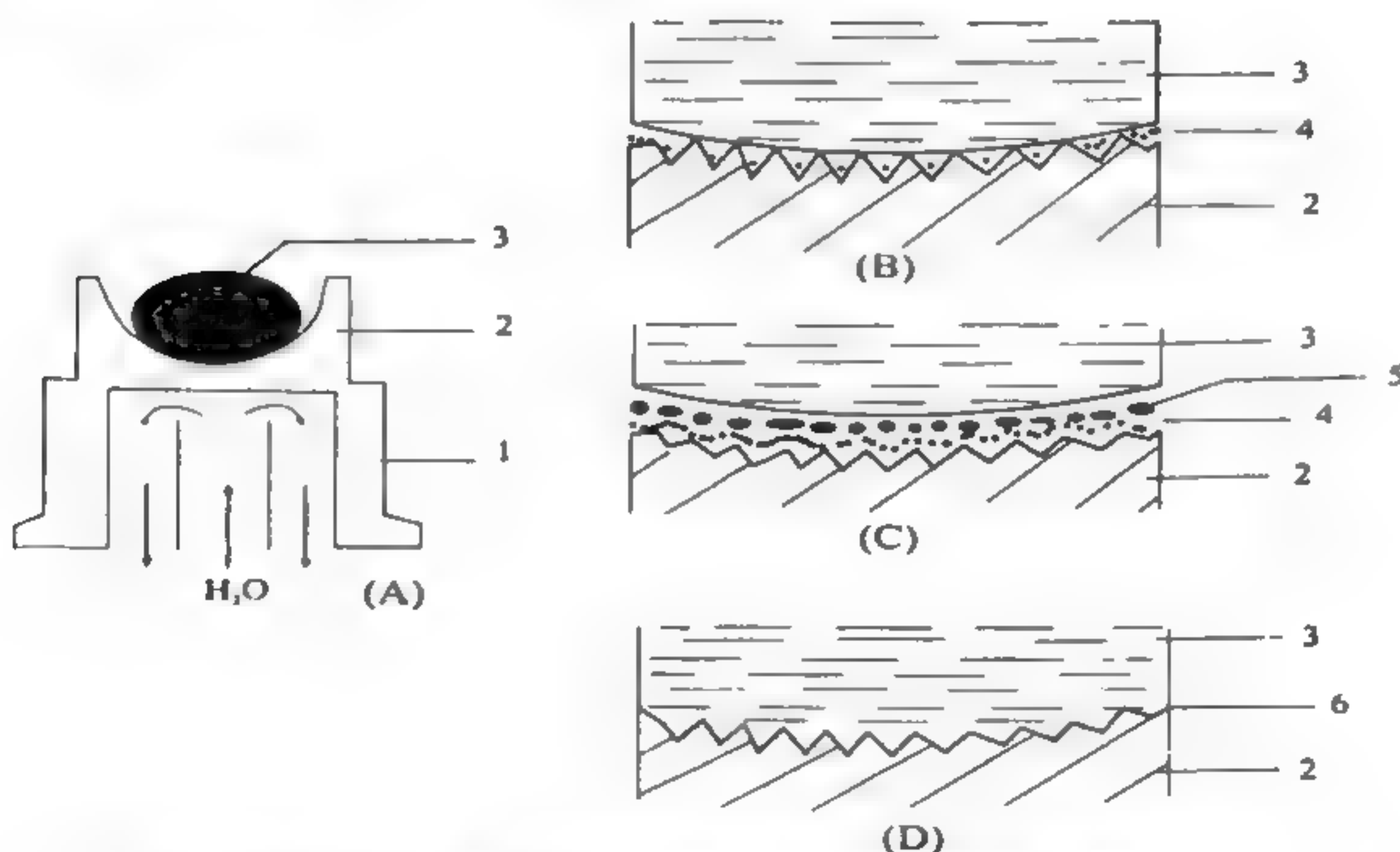


Hình 2.4. Sơ đồ các ion dương và các điện tử trong cột hồ quang [2.1]

Mặt khác do áp suất của cột hồ quang cỡ hơn 1 bar lớn hơn áp suất môi trường nấu (thường vào cỡ 0,6 tới 0,8 bar) làm cho sự bốc bay từ bản thân vật liệu làm cực âm và cực dương khó xảy ra. Đây chính là những lý do làm cho sự bốc bay trong phương pháp nấu hồ quang nhỏ hơn gần hai lần so với phương pháp nấu treo bằng tần số cao. Cũng vì vậy mà vật liệu nấu bằng phương pháp hồ quang cho độ sạch cao hơn các phương pháp khác.

*Nồi lạnh (cold crucible)

Nồi lạnh thường được làm bằng đồng đỏ (có thể bằng nhôm tinh khiết), có độ dày đáy nồi từ 1 – 2mm, được làm lạnh bên trong lòng nó bằng dòng nước lạnh chảy liên tục. Nồi lạnh và vật liệu nóng chảy trong nó được mô tả trong hình 2.5. Vật liệu nóng chảy không tiếp xúc trực tiếp với toàn bộ bề mặt của nồi nấu. Trong hình 2.5a ta thấy mẫu tiếp xúc trực tiếp rất ít với đáy nồi do bề mặt mấp mô của đáy nồi. Không gian giữa mẫu và đáy nồi chứa đầy lớp khí trơ tạo ra một tiếp xúc giữa kim loại nóng chảy và nồi, xem hình 2.5b. Kim loại nóng chảy giữ hình dạng của nó do sức căng mặt ngoài. Sức căng này phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần hợp kim. Khi tốc độ làm lạnh nồi quá nhanh, không gian giữa kim loại nóng chảy và nồi được lấp đầy một phần bởi các tinh thể vật liệu nấu rất nhỏ. (hình 2.5c). Lúc này quá trình nấu thực hiện trong nồi được gọi là quá trình nấu “tự nó”. Khi ta nấu kim loại nóng chảy quá sôi, sức căng mặt ngoài của khối vật liệu nóng chảy giảm xuống. Trong trường hợp này (hình 2.5d) kim loại nóng chảy lấp đầy không gian giữa bề mặt lồi lõm của đáy nồi và làm ướt đáy nồi.



Hình 2.5. Nồi lạnh và các trạng thái của vật liệu nóng chảy
(1: đế thép không rỉ, 2: nồi lạnh bằng đồng, 3: vật liệu nóng chảy 4: lớp khí trơ, 5: các hạt tinh thể nhỏ, 6: dính ướt đáy nồi) [2.1]

Nếu dòng nước làm lạnh nổi lớn và chảy nhanh thì sẽ xảy ra hiện tượng làm lạnh nhanh lớp kim loại ở sát đáy nồi gọi là hiện tượng “quenching”. Việc chọn dòng chảy của nước làm lạnh tối ưu có thể tính toán được song trên thực tế thực hiện theo kinh nghiệm là chính.

Thông thường sự truyền nhiệt từ kim loại nóng chảy tới đáy nồi là thấp do diện tiếp xúc nhỏ. Để giảm hơn nữa dòng nhiệt giữa kim loại nóng chảy tới đáy nồi cần phải xem xét tỉ mỉ hơn, trong từng điều kiện cụ thể nhất định đối với cả 3 cơ chế truyền nhiệt: đối lưu, bức xạ và dẫn. Một giải pháp đã được đưa ra là kết hợp với việc tạo ra một lớp khí trơ dẫn nhiệt kém giữa kim loại nóng chảy và nồi, và đáy nồi được tráng bạc có độ phản xạ cao.

2.1.2 Mẫu bột định hướng

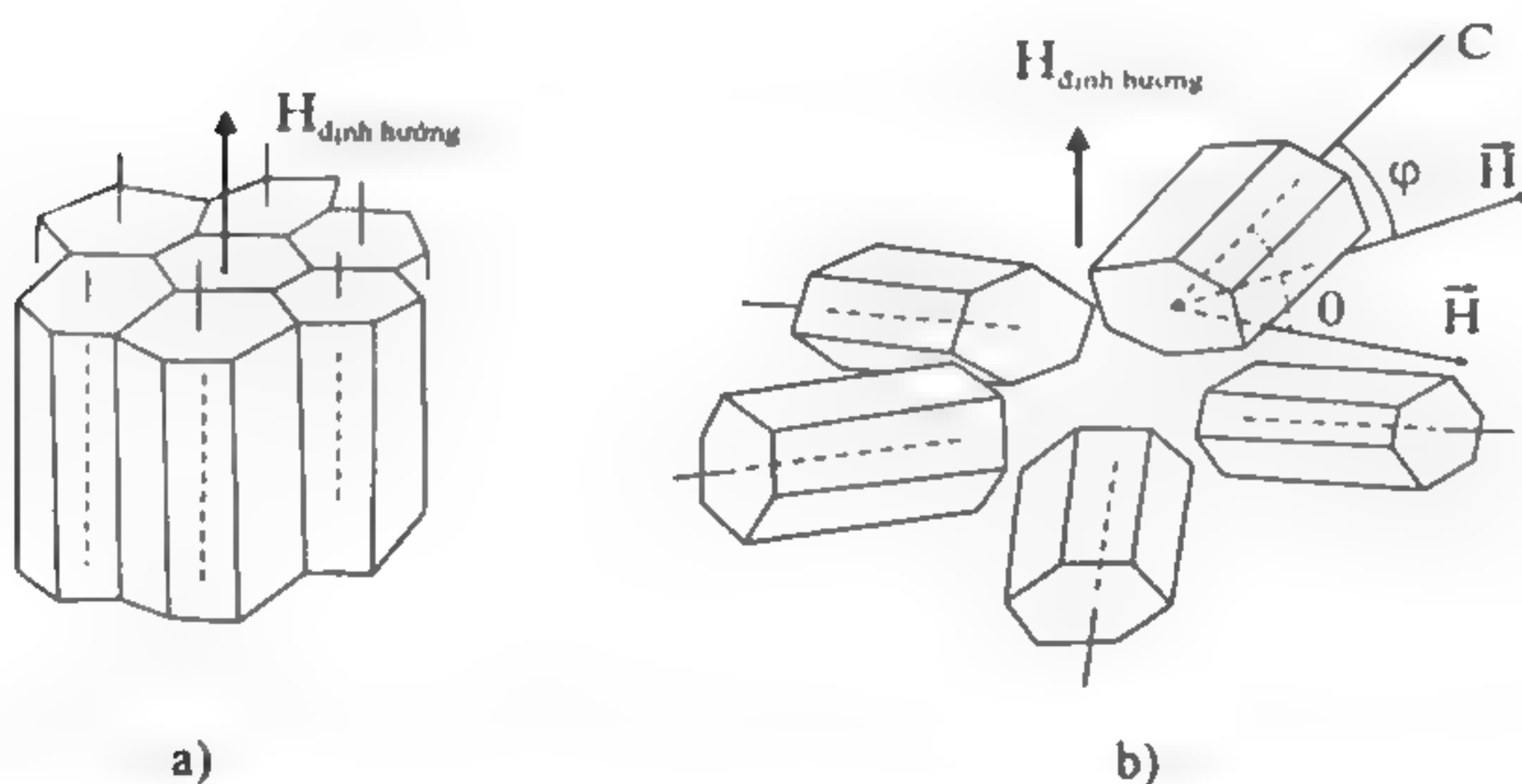
Các vật liệu từ cứng nói chung và vật liệu Nd-Fe-B nói riêng đều là các vật liệu có dị hướng từ đơn trục và lớn. Dị hướng từ của vật liệu từ là một tính chất vật lý quan trọng trong hiểu biết về tương tác từ, việc tạo thành các đô men, các quá trình từ hóa, các chuyển pha từ... Đặc biệt, trong việc chế tạo các nam châm vĩnh cửu, các bài toán nâng cao lực kháng từ liên quan trực tiếp đến việc nâng cao dị hướng từ của vật liệu.

Việc xác định chính xác các hằng số dị hướng từ tinh thể K , và trường dị hướng H_A thường được thực hiện trên các mẫu đơn tinh thể thông qua các phép đo đường cong từ hóa theo phương dễ và phương khó. Tuy nhiên do việc chế tạo các mẫu đơn tinh thể rất khó khăn và không phải lúc nào cũng thực hiện được. Một phương pháp khả dĩ chấp nhận được nhất là đối với các vật liệu có dị hướng đơn trục đã được chúng tôi áp dụng và phát triển thành công để nghiên cứu dị hướng từ của các vật liệu là phương pháp mẫu bột định hướng [2.1, 2.3] mà chúng tôi gọi là mẫu “giả đơn tinh thể”. Trong phương pháp này, vật liệu nghiền thành các hạt nhỏ đến mức mỗi hạt là một tiểu tinh thể tương đương các hạt đơn đô men. Các hạt bột được định hướng trong từ trường ngoài và cố định vị trí nhờ chất kết dính.

*Phương pháp chế tạo mẫu bột định hướng

Các mẫu bột định hướng được chế tạo từ các mẫu đúc, đập nhỏ trong cối thép. Bột kim loại được đưa vào máy nghiền bi trong dung dịch axeton để chống oxy hóa cho tới độ hạt cỡ $25\mu\text{m}$ (đường kính hạt được xác định nhờ kính hiển vi). Sau đó bột được sấy khô bằng cách hút chân không. Bột khô được trộn đều với chất kết dính (ví dụ loại chất kết dính hai thành phần Technovit) theo tỉ lệ là 50% bột mẫu, 50% bột chất kết dính. Hỗn hợp được nhồi vào khuôn làm bằng nhựa Teflon (loại không bị dính chất kết dính) dạng vuông hoặc dạng ống trụ. Khuôn với hỗn hợp bột được hóa cứng trong từ trường cỡ 10 – 20kOe.

Kết thúc quá trình này ta thu được mẫu bột định hướng nghĩa là các phương từ hóa dễ của các tiểu tinh thể nằm song song với phương từ trường ngoài. Sơ đồ định hướng các hạt được đưa ra trong hình 2.6 [2.1, 2.3].

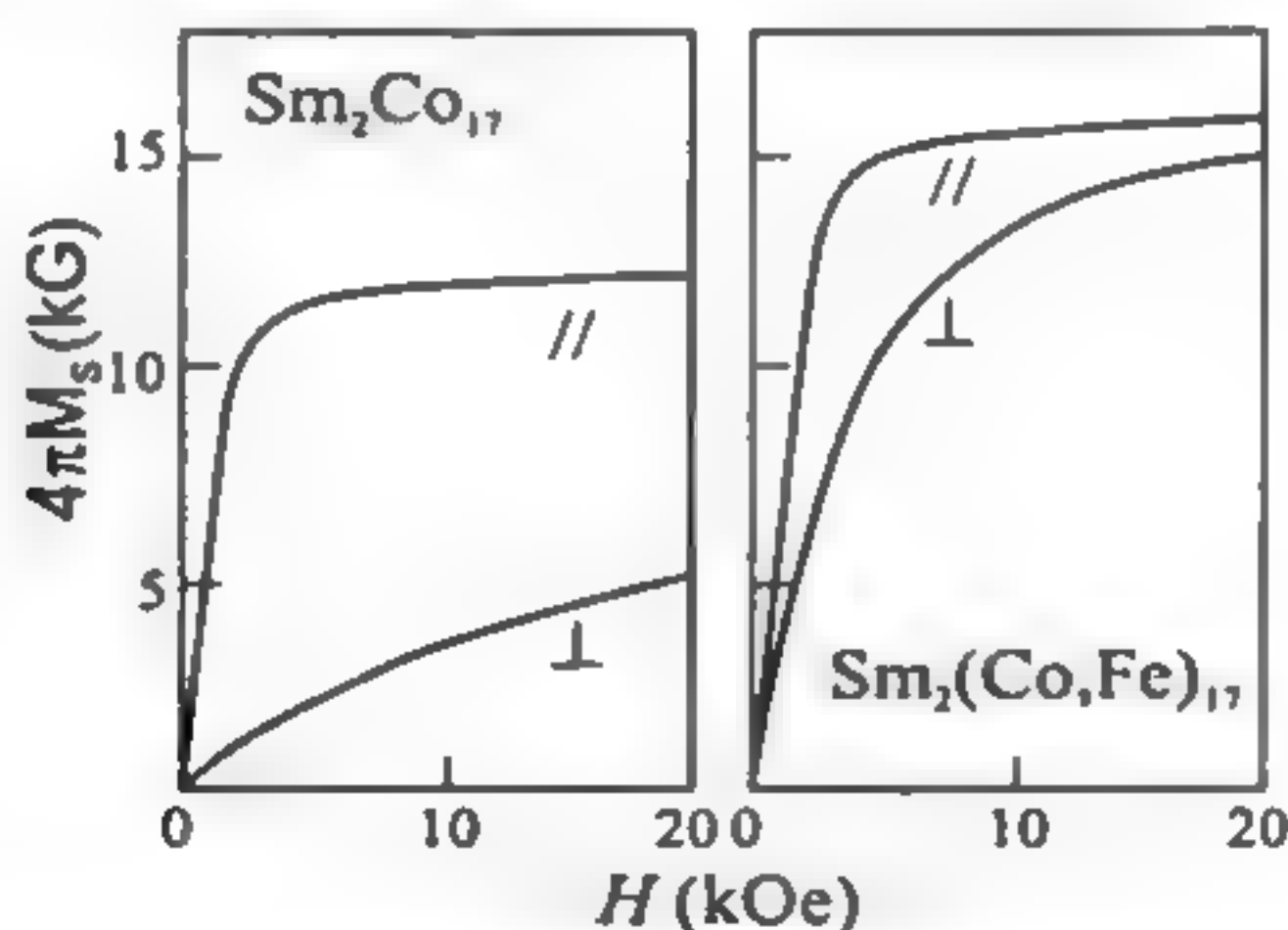


Hình 2.6. Sơ đồ định hướng các hạt vật liệu trong mẫu bột định hướng của vật liệu có dị hướng đơn trục (a) và dị hướng mặt phẳng (b) [2.3]

*Xác định dấu của hằng số dị hướng

Khi thực hiện phép đo từ độ phụ thuộc từ trường $M(H)$ ở một nhiệt độ xác định theo phương song song và phương vuông góc với phương định hướng của mẫu. Từ dạng của cặp đường cong chúng ta

có thể nhận biết được vật liệu đó là vật liệu có dị hướng đơn trục ($K_1 > 0$) hay dị hướng mặt phẳng ($K_1 < 0$) tại nhiệt độ đó. Hình 2.7a đưa ra hai cặp đường cong từ hóa của mẫu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ và $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.55})_{17}$ tại 25°C . Ở nhiệt độ này $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ có dị hướng đơn trục còn $\text{Sm}_2(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.55})_{17}$ có dị hướng mặt phẳng [2.1]. Trường hợp dị hướng đơn trục, đường cong đo theo hướng song song và vuông góc với phương định hướng của mẫu tách rời nhau rõ rệt ngay ở từ trường rất thấp. Trường hợp dị hướng mặt phẳng, đường cong đo theo hướng song song và vuông góc với phương định hướng của mẫu rất gần nhau và có xu hướng cắt nhau tại từ trường cao. Việc so sánh phổ nhiễu xạ Ronghen thực hiện trên mẫu bột rời và mẫu bột định hướng cho ta các thông tin bổ sung về trạng thái dị hướng của tinh thể. Cấu hình chụp mẫu bột định hướng và các giàn đồ Ronghen so sánh giữa hai trường hợp được đưa ra trên hình 2.7b [2.1]

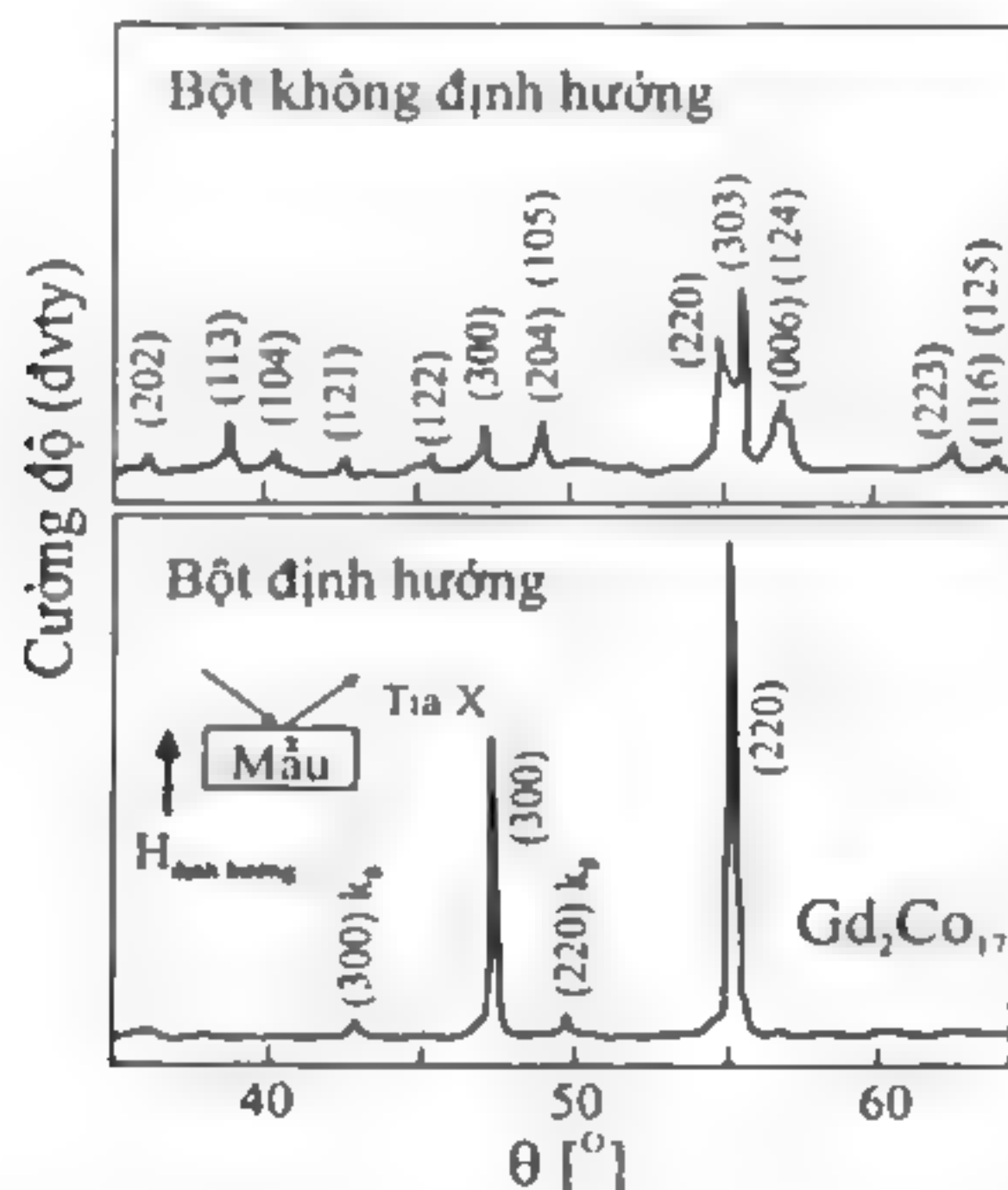


Hình 2.7a. Đường cong từ hóa đo trên mẫu bột định hướng theo phương song song và vuông góc với phương định hướng của mẫu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ và $\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ tại 25°C [2.1]

***Xác định hiện tượng tái định hướng spin (thực nghiệm)**

Hiện tượng chuyển cấu hình spin từ dị hướng đơn trục sang mặt phẳng hoặc ngược lại, hay từ dị hướng đơn trục (hoặc mặt phẳng) sang cấu trúc góc khi nhiệt độ thay đổi có thể phát hiện khi thực hiện phép đo từ độ trên mẫu bột định hướng theo nhiệt độ hay theo góc tạo bởi từ trường đo với phương định hướng mẫu. Một số kết quả cụ thể được đưa ra ở đây như những ví dụ minh họa. Hình 2.8 [2.1] mô tả

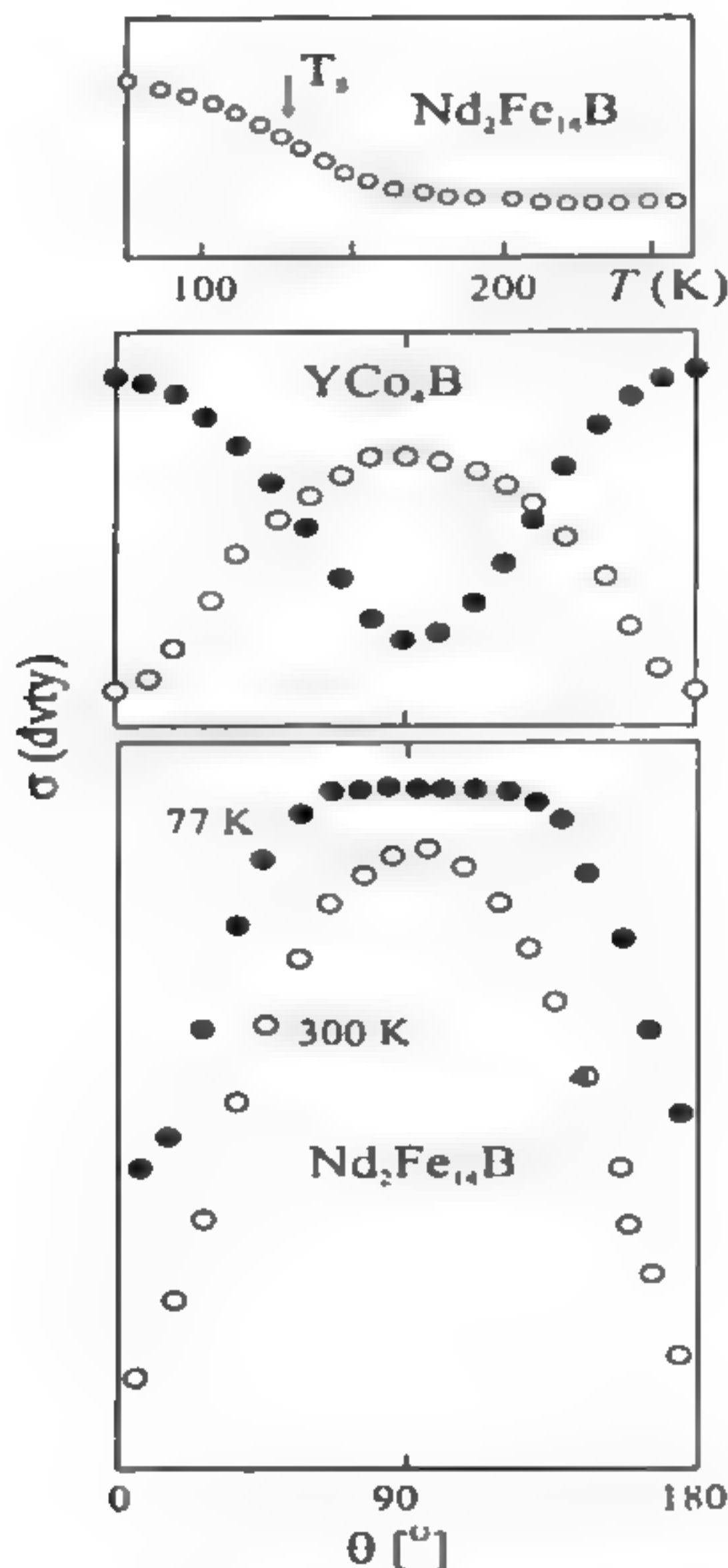
đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ đo trên mẫu bột định hướng của mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ do chúng tôi chế tạo theo hướng vuông góc với phương định hướng của mẫu. Nhận thấy, trên đường cong này xuất hiện một bước nhảy ở khoảng 130-140K, đây là dấu hiệu chỉ thị hiện tượng tái định hướng spin xảy ra trong mẫu này tại khoảng nhiệt độ đó. Để xác định rõ hơn hiện tượng chuyển này (chuyển từ cấu hình nào sang cấu hình nào), chúng tôi đã tiến hành đo sự phụ thuộc của từ độ vào góc θ (góc hợp bởi phương định hướng của mẫu và phương từ trường ngoài) ở các nhiệt độ trên và dưới nhiệt độ xảy ra bước nhảy. Trên hình 2.8 là kết quả đo trên hai loại vật liệu có hiện tượng tái định hướng spin xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 77-300K, đại diện cho hai mẫu có hai loại chuyển khác nhau.



Hình 2.7b. Phổ nhiễu xạ Ronghen thực hiện trên mẫu $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ bột rời và bột định hướng [2.1, 2.3]

Đối với mẫu YCo_4B ta thấy rõ sự chuyển từ dị hướng đơn trục c sang dị hướng mặt phẳng khi giảm nhiệt độ từ 300K xuống 77K biểu hiện ở việc đổi chiều của các cực đại và cực tiểu như trên hình 2.8. Ở mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ không có sự đổi chiều của các cực trị, mà xuất hiện sự mở rộng ra của đỉnh cực đại. Đây chính là biểu hiện của sự chuyển từ

cấu hình đơn trục c ở nhiệt độ phòng sang cấu hình tạo góc θ với trục c của mô men từ. Góc nghiêng θ được xác định khá chính xác tương ứng với sự mở rộng của đỉnh cực đại. Ở 77K góc θ của mô men từ trong $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ là 25° phù hợp khá tốt với kết quả đo trên mẫu đơn tinh thể.



Hình 2.8. Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ và phụ thuộc góc đo trên mẫu bột định hướng [2.1]

Phương pháp mẫu bột định hướng cho phép ta thu được khá nhiều thông tin về các tính chất từ của vật liệu có dị hướng. Trong nhiều trường hợp, các thông tin thu được là chính xác, không sai khác nhiều so với các thông tin thu được trên mẫu đơn tinh thể. Đặc biệt, việc xác định cấu hình spin của các hợp chất theo nhiệt độ là rất thuận

lợi và đơn giản. Trong nhiều trường hợp, khi không tạo được đơn tinh thể, phương pháp này là đơn giản để thu được các thông tin cần thiết về dị hướng từ của vật liệu.

2.2 Các tính chất từ cơ bản của một số hợp chất trên cơ sở $R_2Fe_{14}B$

Mô men từ bão hoà (M_s), dị hướng từ tinh thể, nhiệt độ Curie cũng như hiện tượng tái định hướng spin của hợp chất $Nd_2Fe_{14}B$ có quan hệ mật thiết với các thông số đặc trưng của nam châm Nd-Fe-B. Hiểu biết về tính chất từ của hợp chất là cơ sở để chế tạo, nâng cao chất lượng của các nam châm.

Phần này sẽ trình bày các kết quả nghiên cứu về hợp chất 2:14:1 và các hợp chất giả 3 nguyên $(R_{1-x}R_x)(Fe_{14-y}T_y)B$, trong đó một phần Fe được thay thế bằng Al, Co, Zr và $R = Nd, Pr, Y, Er, MM$ (hỗn hợp kim loại đất hiếm).

Các mẫu đã tiến hành nghiên cứu bao gồm:

$Nd_2Fe_{14}B, Y_2Fe_{14}B,$

$Nd_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{14}B, Y_2(Fe_{0.9}Co_{0.1})_{14}B$

Hệ $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ với $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2, 3$

Hệ $Er_2Fe_{14-x}Al_xB$ với $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$

Hệ $(Nd_{1-x}Pr_x)Fe_{14}B$ với $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1$

Hệ trên cơ sở $MM_2Fe_{14}B$

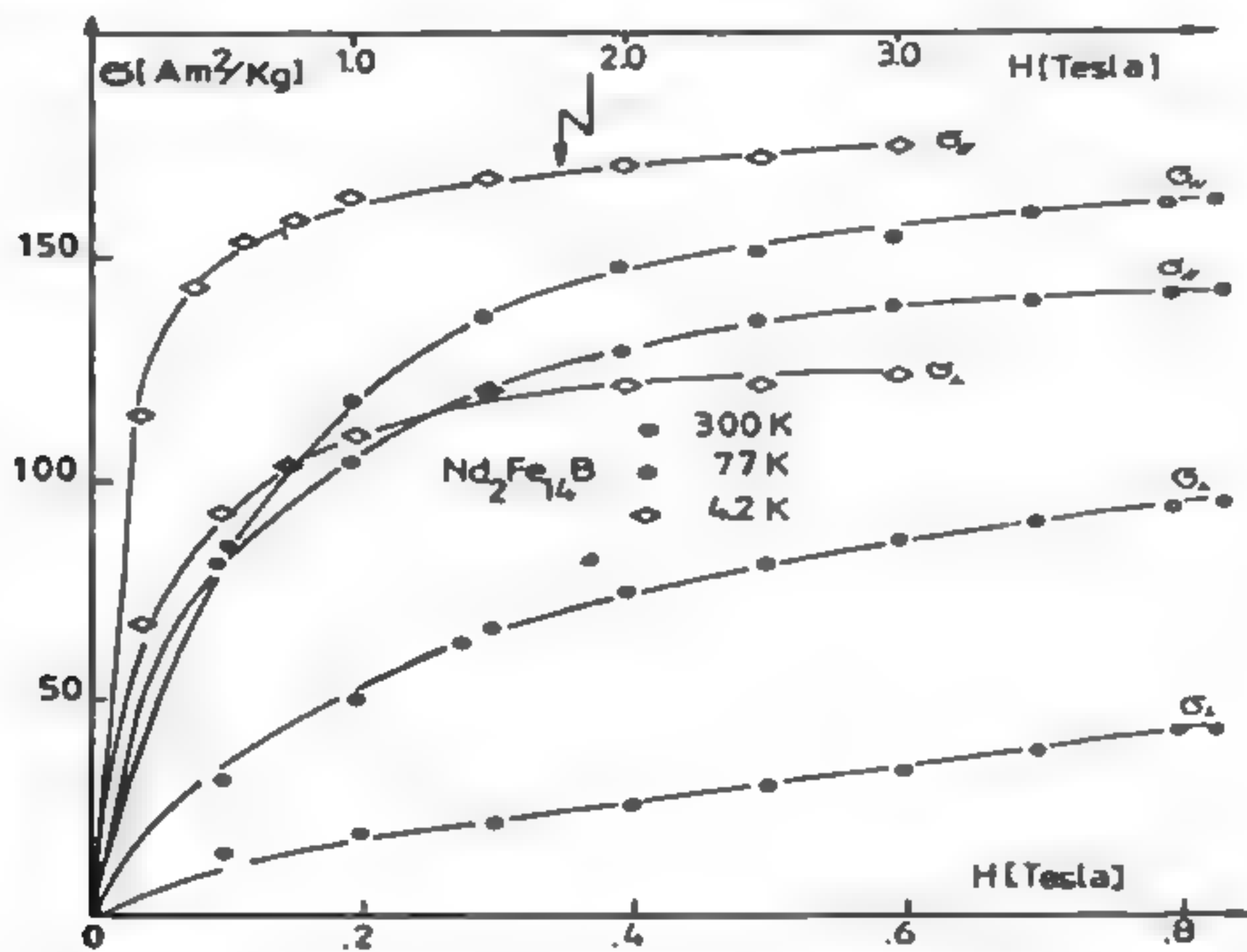
Hệ $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB$ với $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$

Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang, ủ đồng nhất tại $980^{\circ}C$ liên tục 40 giờ trong môi trường khí argon sạch. Các nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp Ronghen và phép đo từ nhiệt cho thấy các mẫu hợp thức đều đơn pha (2:14:1), trong mức độ chính xác của phép đo.

Các mẫu đều được chế tạo thành hai loại, mẫu đúc và mẫu bột định hướng để sử dụng trong nghiên cứu.

2.2.1 Ảnh hưởng của Co, Al, Y, Er lên hợp chất $R_2Fe_{14}B$

Đường cong từ độ của mẫu $Nd_2Fe_{14}B$ bột định hướng phụ thuộc từ trường $\sigma(H)^*$ đo tại các nhiệt độ 4,2K, 77K và 300K được đưa ra trong hình 2.9. Nhận thấy rằng, đường cong từ độ chưa đạt tới bão hoà ở từ trường ngoài 0,8 Tesla. Đường cong từ độ theo phương song song ($\sigma_{//}$) và vuông góc (σ_{\perp}) với phương định hướng của mẫu ở từ trường 0,8 Tesla (ở 77 và 300K) và 3 Tesla (ở 4,2K) chưa cắt nhau do đó khó ngoại suy điểm cắt của hai đường trên để xác định trường dị hướng H_A của các mẫu.

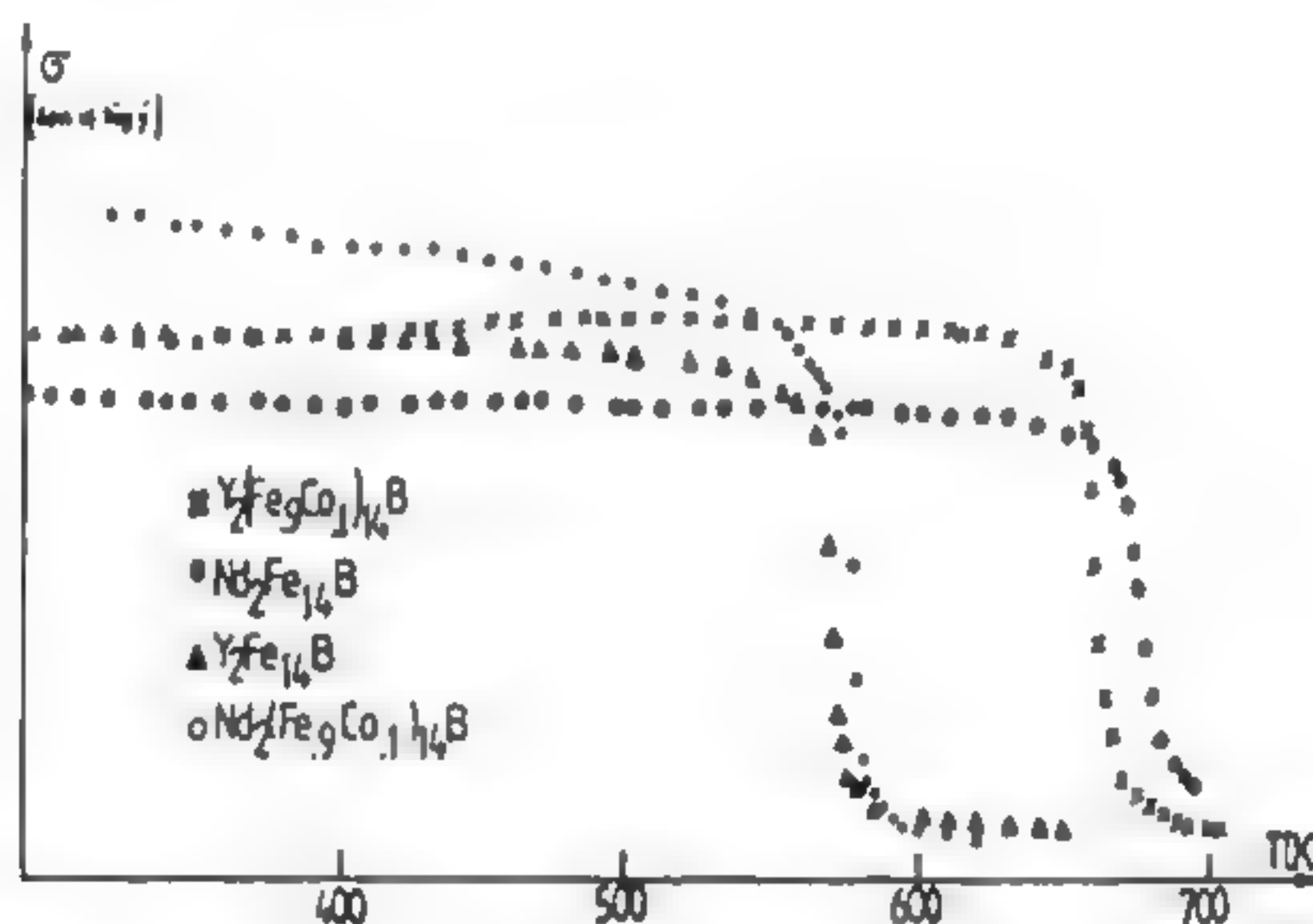


Hình 2.9. Đường cong từ độ phụ thuộc từ trường [2.1]

Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ $\sigma(T)$ đo tại từ trường thấp $H = 0,05$ Tesla trong dải nhiệt độ từ 300 – 650K trên cả các mẫu: $Nd_2Fe_{14}B$, $Y_2Fe_{14}B$, $Y_2(Fe_{0,9}Co_{0,1})_{14}B$, và $Nd_2(Fe_{0,9}Co_{0,1})_{14}B$ được đưa ra trong hình 2.10. Các kết quả cho phép ta xác định được vai trò của phân mạng Fe và ảnh hưởng của Co lên nhiệt độ Curie của mẫu. Nhiệt độ Curie của các mẫu được xác định bằng cách ngoại suy, đường cong σ^2 phụ thuộc nhiệt độ cho tới khi $\sigma^2 = 0$. Các giá trị nhiệt độ Curie xác định được đưa ra trong bảng 2.1. Nhiệt độ Curie phù hợp

* Tổng mô men từ trên một đơn vị thể tích vật liệu

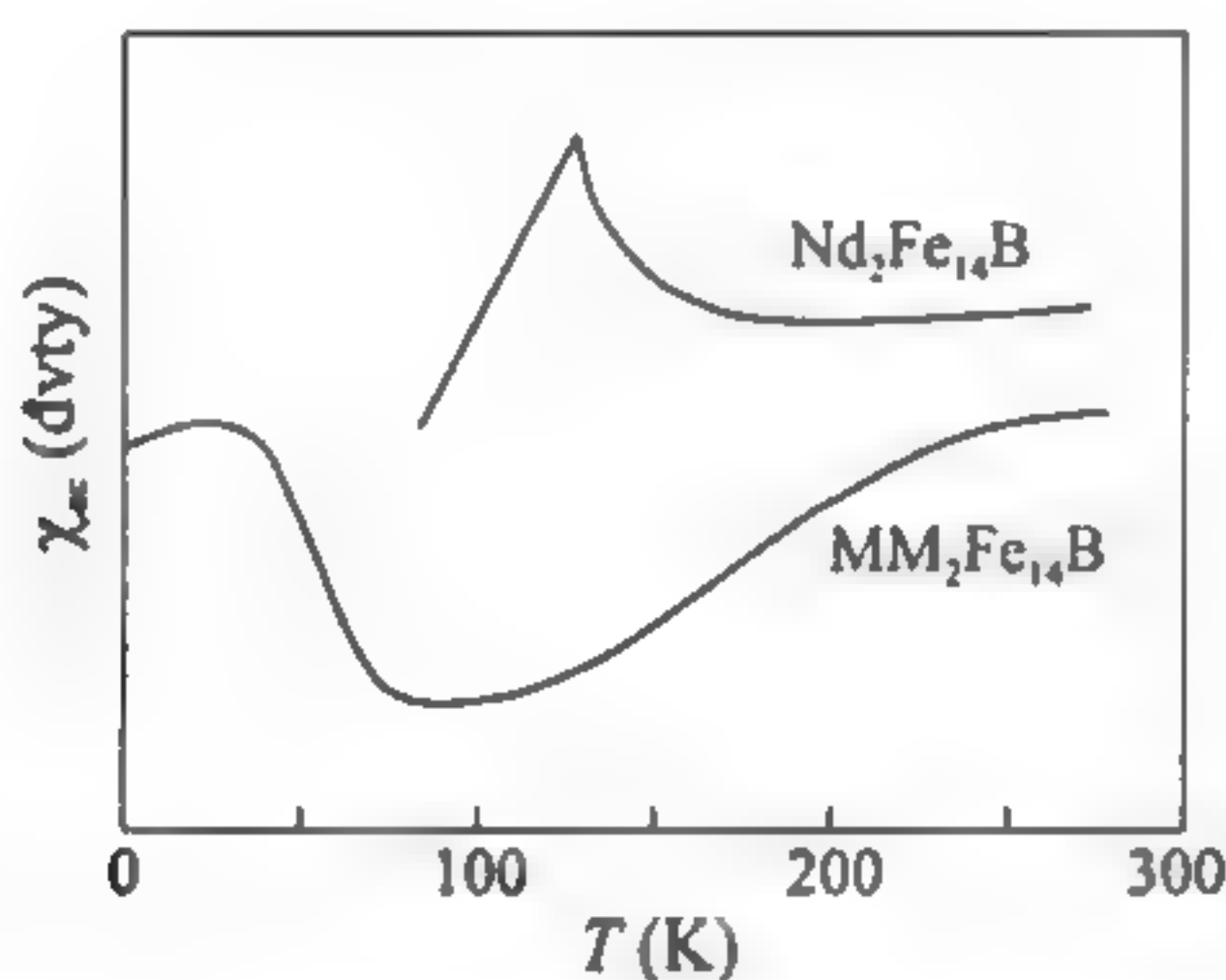
tốt với các số liệu đã công bố của các tác giả khác [2.1]. Nhiệt độ Curie của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (585K) và $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (573K) khác nhau 12K. Điều đó chứng tỏ T_C của chúng được xác định chủ yếu bởi tương tác sắt từ trong phân mạng kim loại chuyển tiếp (Fe). Tuy nhiên vai trò của tương tác đất hiếm - sắt cũng có đóng góp nhỏ vào nhiệt độ Curie của loại hợp chất này. Cô ban thay cho sắt làm tăng rõ rệt nhiệt độ Curie của mẫu, với 10% Co thay vào phân mạng Fe làm T_C tăng 94K đối với mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và 90K đối với mẫu $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (xem bảng 2.1). Xem xét các cặp đường song song của từ độ đo trên mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ theo hai phương: song song và vuông góc, tại các nhiệt độ khác nhau 4,2K, 77K, và 300K (hình 2.9) cho thấy sự tách biệt giữa 2 đường cong ($\Delta\sigma$) giảm dần theo nhiệt độ.



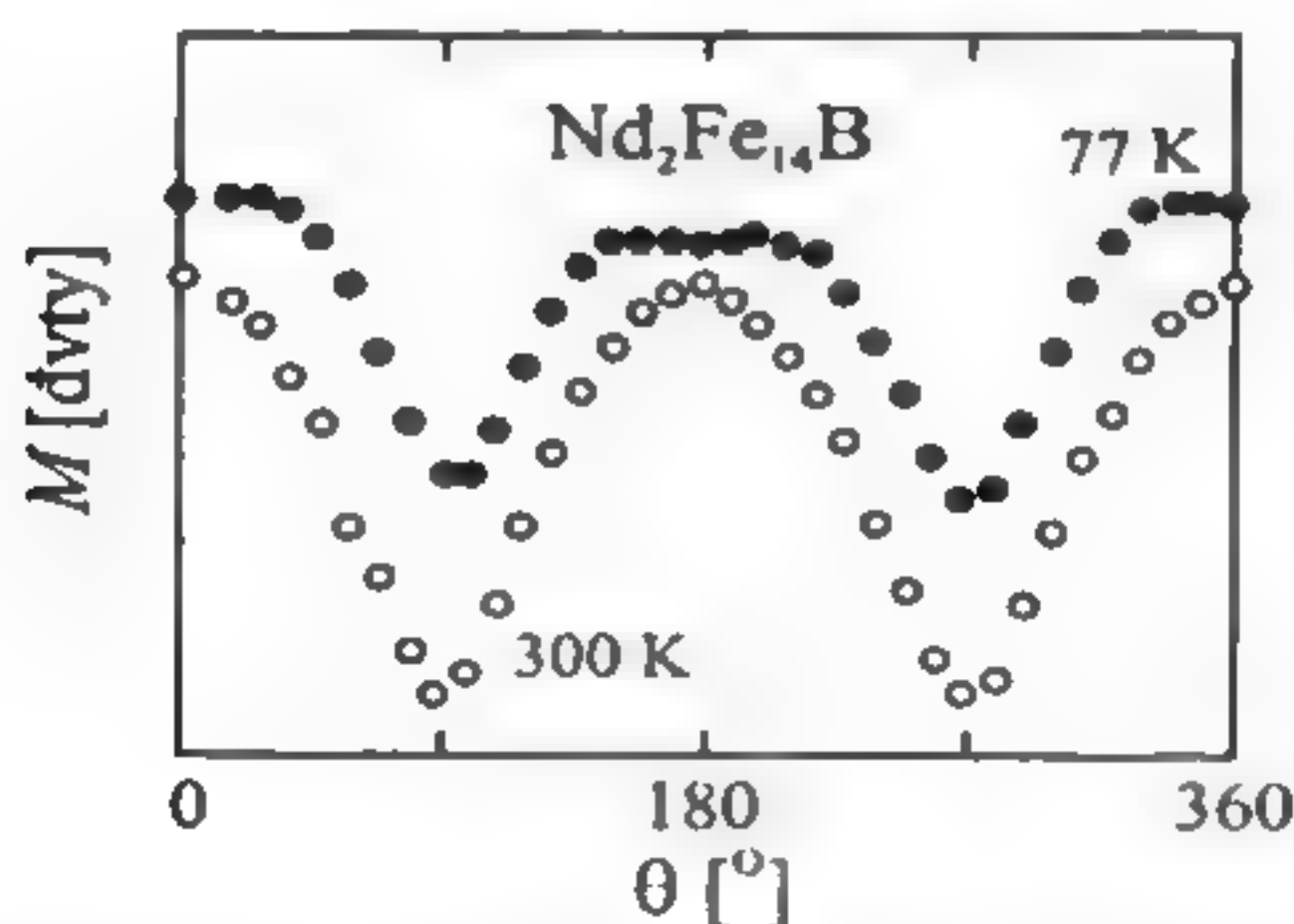
Hình 2.10. Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ đo tại $H = 0.05T$ [2.1]

Kết quả đo từ độ theo hướng vuông góc của mẫu bột định hướng trong dải nhiệt độ từ 77 – 300K tại từ trường 0,1 Tesla cho thấy một bước nhảy trên đường cong tại khoảng nhiệt độ 130K (xem hình 2.8). Điều đó liên quan đến sự chuyển cấu trúc từ của vật liệu tại nhiệt độ đó. Phép đo độ cảm từ vi phân χ_{ac} đã được thực hiện trong dải nhiệt độ từ 77 – 300K. Kết quả đo đường cong độ từ hoá vi phân χ_{ac} phụ thuộc nhiệt độ của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ đưa ra trên hình 2.11. Trên đường cong $\chi_{ac}(T)$ của mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ xuất hiện cho thấy một

cực đại ở nhiệt độ 125K. Điều đó xác nhận hiện tượng tái định hướng spin xảy ra tại nhiệt độ đó. Để xác định rõ hơn hiện tượng này, phép đo từ độ phụ thuộc vào góc θ (góc hợp bởi từ trường đo và phương định hướng của mẫu bột định hướng) đã được tiến hành tại từ trường $H = 0,8$ Tesla. Kết quả của đường cong $\sigma(\theta)$ đưa ra trong hình 2.12 ở hai nhiệt độ 77 và 300K dưới và trên nhiệt độ xảy ra hiện tượng tái định hướng spin. So sánh hai đường cong của mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ta thấy ở 77K, đỉnh cực đại của đường cong bị mở rộng ra trong khoảng 50° . Điều này chứng tỏ rằng, ở 77K mô men từ của mẫu không còn nằm song song với trục c của tinh thể mà tạo một góc khoảng 25° so với trục c.



Hình 2.11. Đường cong độ cảm từ vi phân χ_{ac} phụ thuộc nhiệt độ của hai mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2.1]



Hình 2.12. Đường cong từ độ phụ thuộc góc θ của mẫu bột định hướng $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ đo tại từ trường $H = 0.8T$ (tại 77K và 300K) [2.1]

Ảnh hưởng của Al lên hợp chất $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Đường cong của từ độ và bình phương từ độ theo nhiệt độ đo tại từ trường 0.05 Tesla trên hệ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x\text{B}$ ($0 \leq x \leq 3$) được đưa ra trong hình 2.13 và 2.14 tương ứng.

Bảng 2.1. Nhiệt độ Curie và nhiệt độ tái định hướng spin của các mẫu loại $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2.1]

$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$T_C(\text{K})$		$T_{SR}(\text{K})$	
	Thực nghiệm	Lý thuyết	Thực nghiệm	Lý thuyết
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	585	582	124	122
$\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	573	582	-	-
$\text{Nd}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{14}\text{B}$	679	-	-	-
$\text{Y}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{14}\text{B}$	663	-	-	-

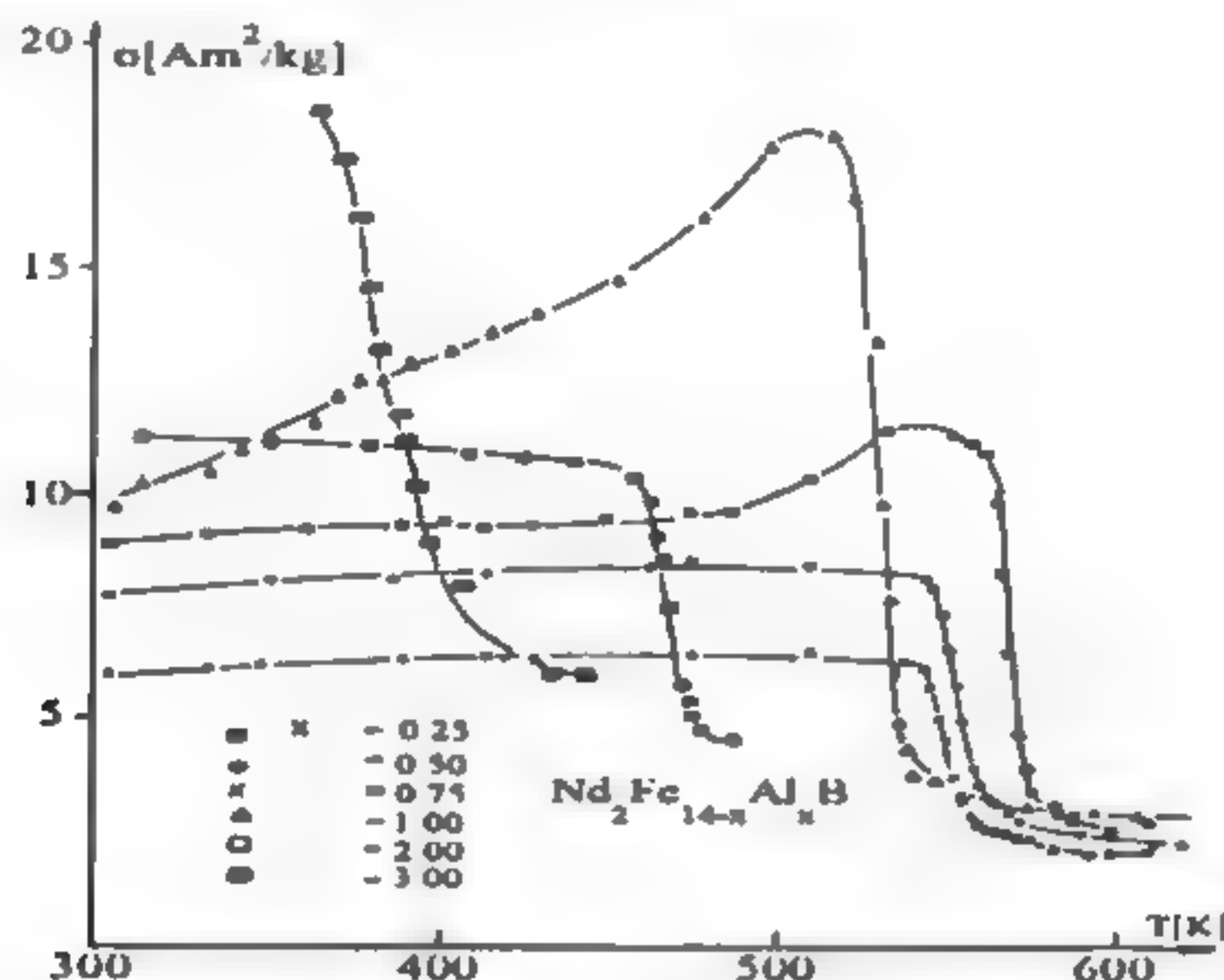
Nhiệt độ Curie của hệ xác định từ các đường cong đã được liệt kê trong bảng 2.2. Rõ ràng là nhiệt độ Curie giảm theo chiều tăng của nồng độ nhôm thêm vào. Với mẫu $x = 0$, giá trị $T_C = 585\text{K}$, với $x = 1$ giá trị $T_C = 537\text{K}$ và với $x = 3$ chỉ còn là 400K . Sự giảm của nhiệt độ Curie theo nồng độ x được đưa ra trên hình 2.14 cho ta thấy T_C của hệ giảm đơn điệu.

Bảng 2.2. Nhiệt độ Curie và nhiệt độ tái định hướng spin của hệ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x\text{B}$ [2.1]

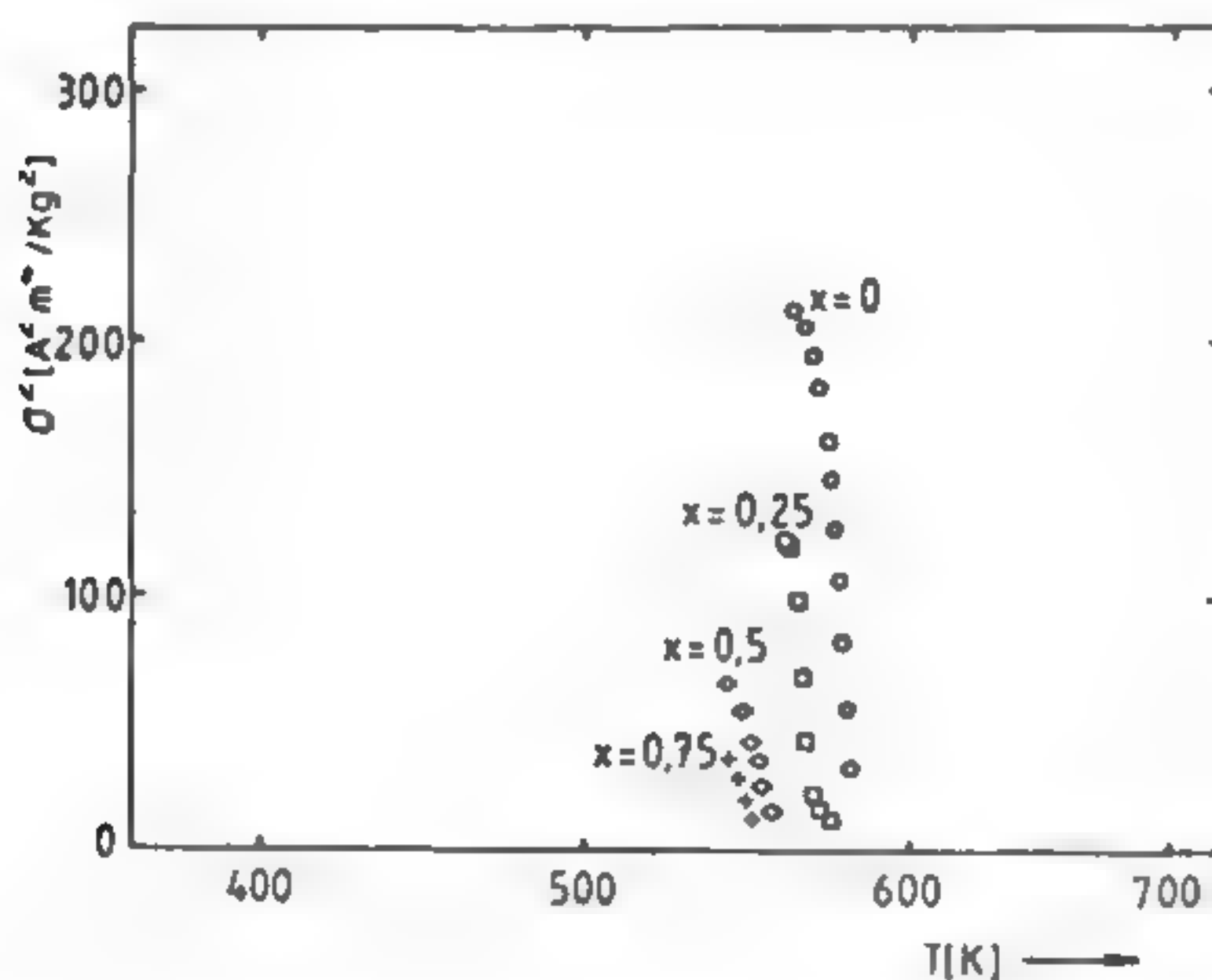
$\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	$T_C(\text{K})$		$T_{SR}(\text{K})$	
	Thực nghiệm	Lý thuyết	Thực nghiệm	Lý thuyết
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x\text{B}$				
$x = 0.25$	572	568	116	118
0.50	561	555	110	115
0.75	553	541	108	113
0.0	537	527	94	108
2.0	478	473	73	95
3.0	400	421	-	76

Kết quả phép đo hệ số từ hoá vi phân $\chi_{ac}(T)$ trong vùng nhiệt độ có nhiệt độ từ 65÷300K được đưa ra trong hình 2.13. Nhiệt độ tái định hướng spin (T_{sr}) được xác định từ đỉnh cực đại trên đường cong $\chi_{ac}(T)$ trong vùng nhiệt độ có trật tự từ được liệt kê trong bảng 2.3.

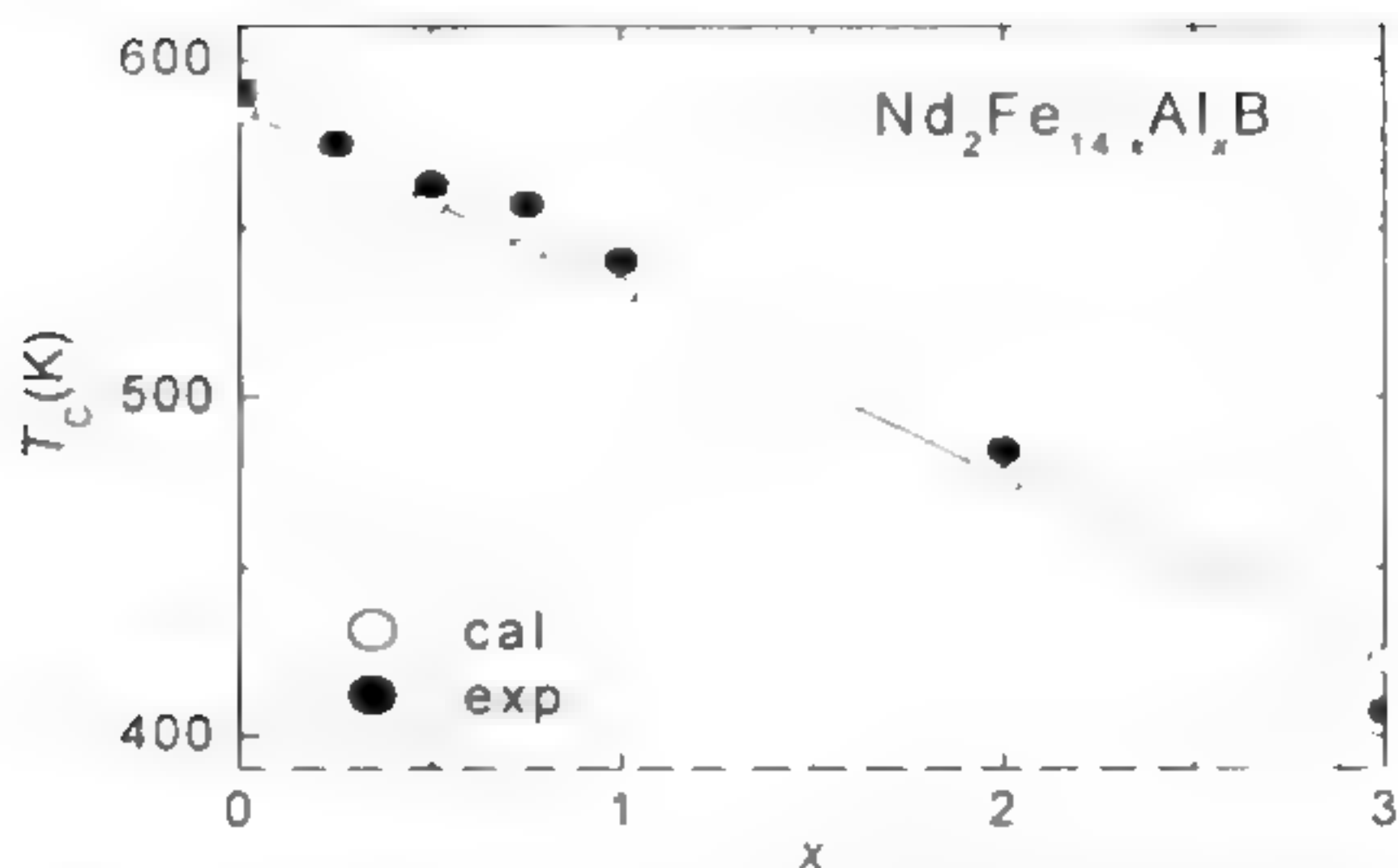
Nhiệt độ tái định hướng spin cũng giảm theo sự tăng của nồng độ nhôm thay thế. Với mẫu $x = 0$ giá trị $T_{SR} = 124K$, $x = 0.5$ giá trị $T_{SR} = 110K$, và khi $x = 2$ giá trị $T_{SR} = 73K$.



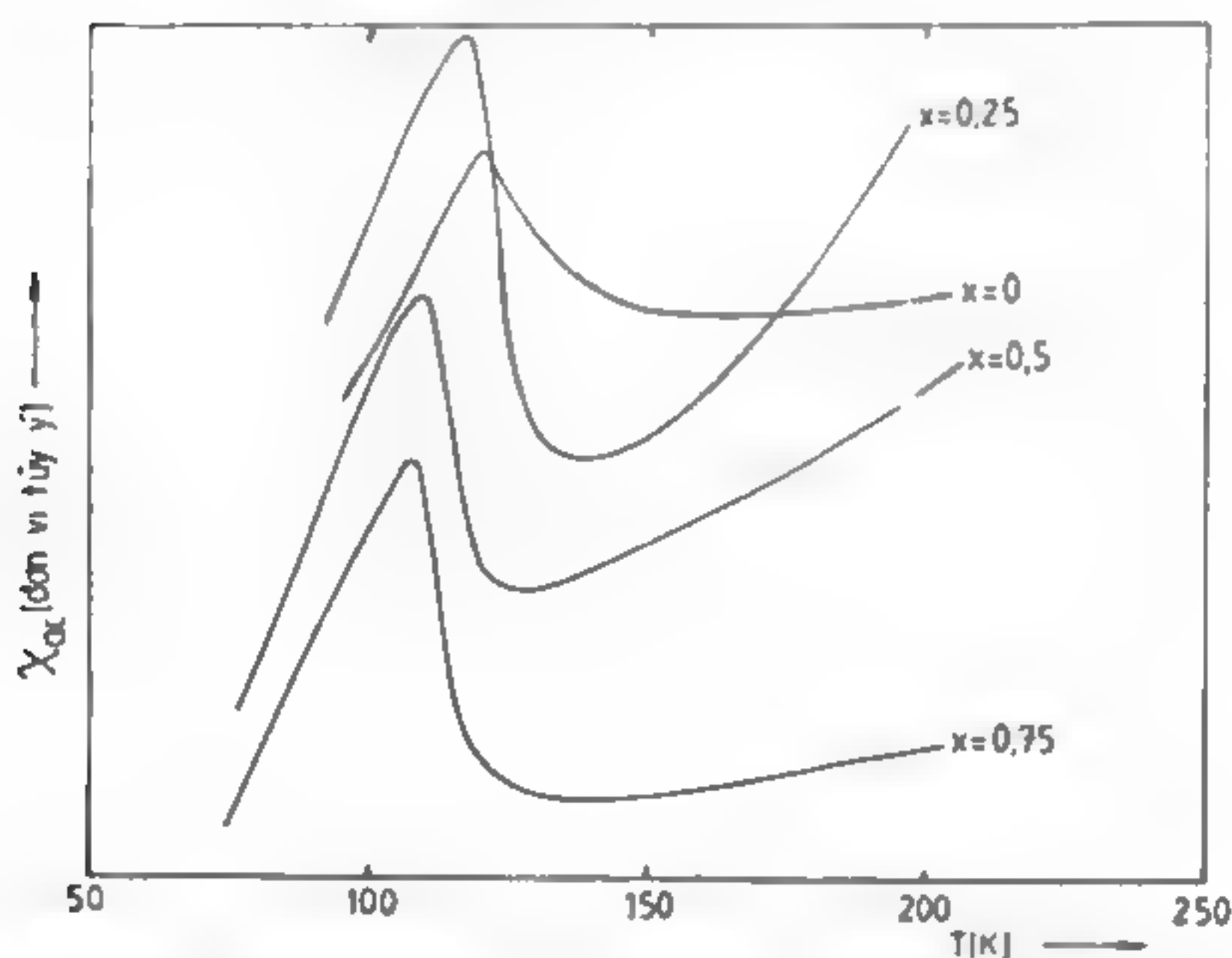
Hình 2.13. Sự phụ thuộc nhiệt độ của từ độ tại $H = 0.05\text{Tesla}$ [2.1]



Hình 2.14: Đường cong bình phương từ độ theo nhiệt độ của hệ $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ [2.1, 2.4]



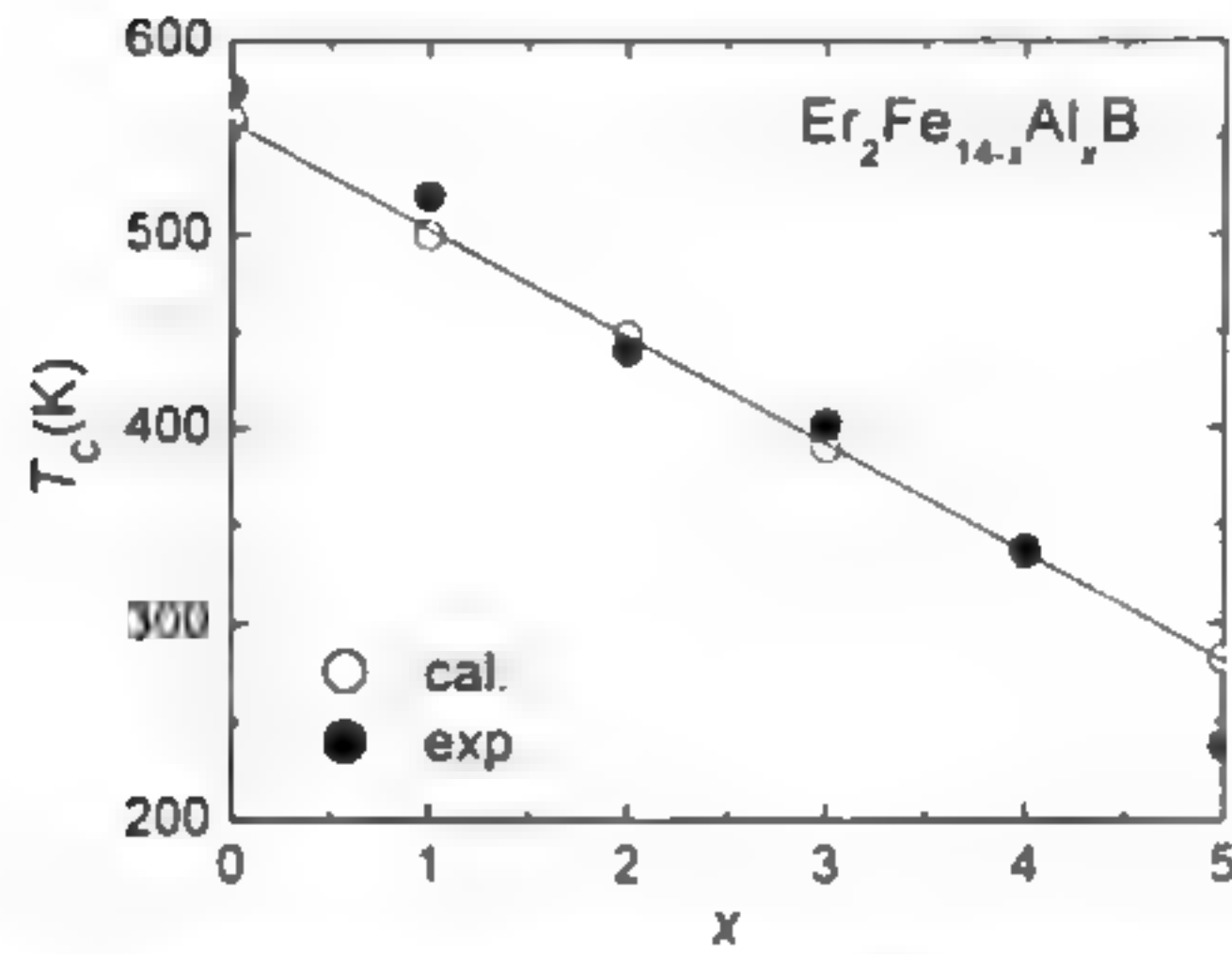
Hình 2.15. Nhiệt độ Curie là hàm của nồng độ x trong hệ $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ [2.1, 2.4]



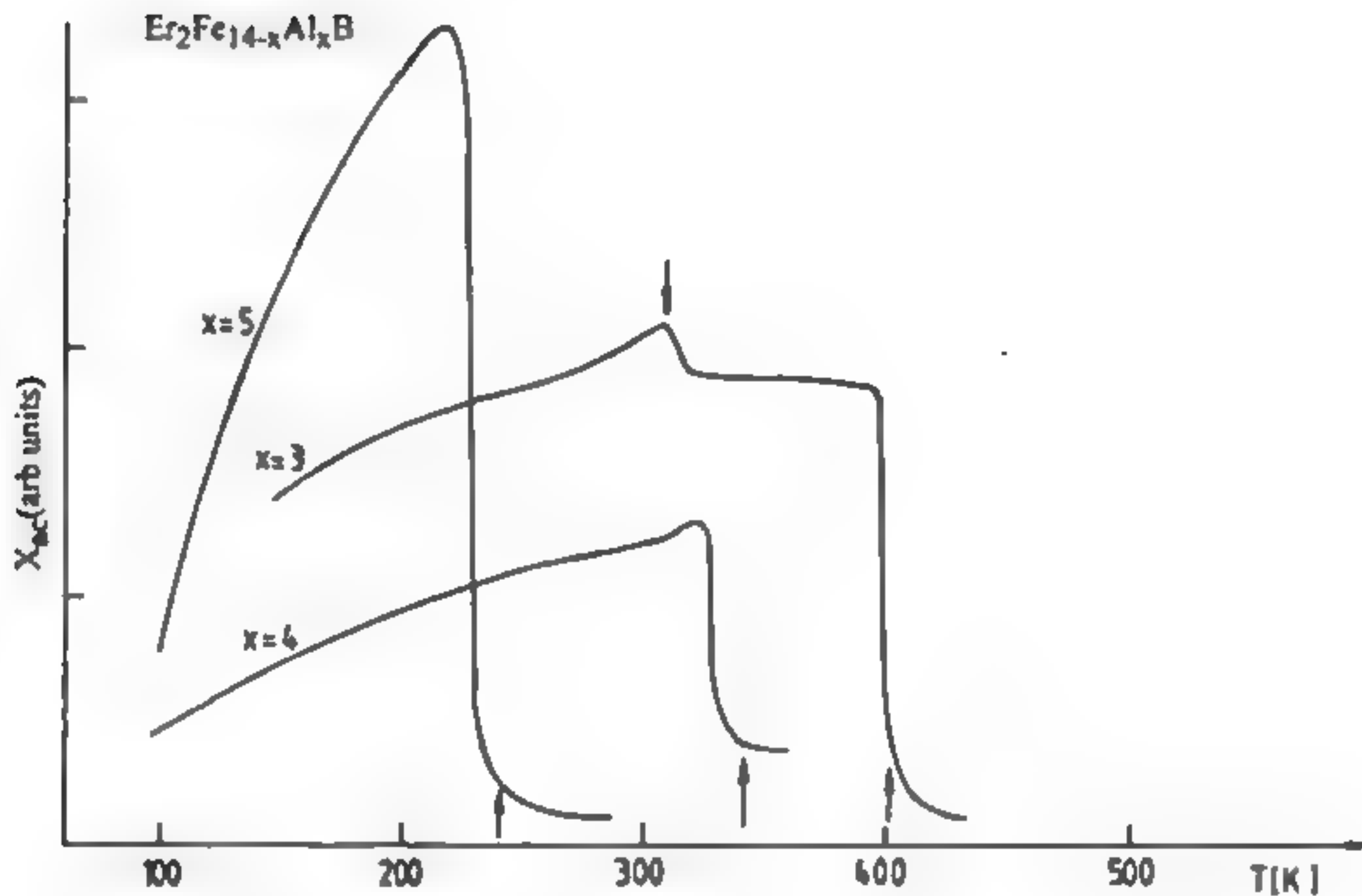
Hình 2.16. Đường cong $\chi_{\alpha}(T)$ phụ thuộc nồng độ x của hệ $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ [2.1, 2.4]

Ảnh hưởng của Al lên hợp chất $Er_2Fe_{14}B$

Nhiệt độ Curie của hệ $Er_2Fe_{14-x}Al_xB$ ($0 \leq x \leq 5$) được xác định từ đường cong $\sigma(T)$ bằng cách vẽ $\sigma^2(T)$, ngoại suy phần dốc nhất tới $\sigma^2=0$ được đưa ra trong bảng 2.3. Cũng giống như $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$, nhiệt độ Curie của cả hệ giảm đơn điệu theo sự tăng của nồng độ nhôm thay thế (hình 2.17) từ 566K với $x = 0$ xuống 402K, với $x = 2$, và 240K với $x = 5$.



Hình 2.17. Nhiệt độ Curie thay đổi theo nồng độ x của hệ $Er_2Fe_{14-x}Al_xB$ [2.1,2.4]



Hình 2.18. Đường cong $\chi_{ac}(T)$ của hệ $Er_2(FeAl)_{14}B$ [2.1,2.4]

Nhiệt độ tái định hướng spin của hệ được xác định từ các đỉnh cực đại trong vùng trật tự từ trên đường cong độ cảm từ vì phân phụ thuộc nhiệt độ đo trong dải 77 - 600K. Các giá trị nhiệt độ tái định hướng spin T_{SR} được đưa ra trong bảng 2.3. Đường cong $\chi_{ac}(T)$ trình bày trong hình 2.16, mũi tên từ trên xuống chỉ T_{SR} , còn mũi tên từ dưới lên chỉ vùng nhiệt độ Curie. Khác với trường hợp Nd, nhiệt độ

tái định hướng spin của hệ đạt cực đại tại $x = 1$ sau đó mới giảm một cách đơn điệu theo nồng độ x . Với nồng độ nhôm cao ($x = 4$ và 5) không phát hiện thấy hiện tượng tái định hướng spin trong khoảng nhiệt độ khảo sát. Nhiệt độ tái định hướng spin tại $x = 0$ là 316K, đạt cực đại tại $x = 1$ với giá trị $T_S = 348K$ sau đó giảm xuống 328K tại $x = 2$ và 308K tại $x = 3$.

Bảng 2.3. Nhiệt độ Curie và nhiệt độ tái định hướng spin của hệ mẫu $Er_2Fe_{14-x}Al_xB$ [2.1, 2.4]

$R_2Fe_{14}B$	$T_C(K)$		$T_{SR}(K)$	
	Thực nghiệm	Lý thuyết	Thực nghiệm	Lý thuyết
$Er_2Fe_{14-x}Al_xB$				
$x = 0.0$	566	553	316	320
1.0	518	498	348	-
2.0	440	444	328	-
3.0	402	394	308	-
4.0	347	342	-	-
5.0	240	288	-	-

***Phân tích và thảo luận các kết quả**

Từ các kết quả thực nghiệm về từ độ của $Nd_2Fe_{14}B$ cho ta thấy trường từ hoá 0.8Tesla đo tại 77 và 300K cũng như 3 Tesla đo tại 4.2K còn quá nhỏ không cho phép ta xác định được mô men từ bão hoà, các hằng số dị hướng và trường dị hướng H_A . Bước nhảy trên đường cong $\sigma(T)$ đo trên mẫu bột định hướng theo phương vuông góc, cực đại trên đường cong $\chi_{ac}(T)$ và sự mở rộng của đỉnh cực đại trên đường cong $\sigma(\theta)$ đo tại 77K là bằng chứng thực nghiệm xác nhận hiện tượng tái định hướng spin trong $Nd_2Fe_{14}B$. Đó là hiện tượng mô men từ bắt đầu rời khỏi trục c , tạo một góc θ với trục c ở nhiệt độ 125K. Sự mở rộng đỉnh cực đại trên đường cong $\sigma(\theta)$ kéo dài trong khoảng 50°

cho phép ta xác định góc $\theta = 25^\circ$ ở 77K, phù hợp với các kết quả trên đơn tinh thể [2.1]. Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự cạnh tranh của hằng số dị hướng bậc cao K_2, K_3 với K_1 khi ở vùng nhiệt độ thấp. Kết quả này do chúng tôi phát hiện được vào năm 1984, độc lập với các tác giả khác công bố cùng thời gian, các kết quả khá phù hợp với nhau.

Nhiệt độ Curie

Nhiệt độ Curie của hệ 2:14:1 (cỡ 500K) được xác định chủ yếu bằng tương tác sắt từ của phân mạng kim loại chuyển tiếp khi cô ban thay vào phân mạng sắt làm thay đổi tương tác sắt từ trong phân mạng này. Ngoài tương tác Fe-Fe và tương tác R-Fe còn xuất hiện thêm tương tác Co-Co, Co-Fe. Nhiệt độ Curie của hệ $R_2Co_{14}B$ (cỡ 600K) là do tương tác Co-Co mạnh hơn nhiều so với tương tác Fe-Fe và nhiệt độ Curie của hệ tăng lên. Trong khi đó nhôm thay thế cho Fe lại làm giảm T_C của hệ. Việc thay thế các ion không từ tính cho sắt làm giảm số cặp tương tác Fe-Fe, đồng thời làm giảm số phối vị từ tính của các ion tham gia tương tác. Do vậy, làm cho nhiệt độ Curie của 2:14:1 giảm xuống. Để đánh giá sự phụ thuộc vào thành phần của nhiệt độ Curie trong hệ $R_2Fe_{14-x}Al_xB$ ($R = Er, Nd$), có thể sử dụng mô hình trường phân tử với hằng số tương tác được viết tương ứng với nồng độ x của Al thêm vào, theo biểu thức:

$$3KT_c(x) = a_{FeFe}(x) + a_{RR}(x) + [(a_{FeFe}(x) - a_{RR}(x))^2 + 4a_{FeR}(x)a_{RFe}(x)]^{1/2} \quad (2.1)$$

Trong đó: a_{ij} biểu thị năng lượng tương tác giữa các spin thứ i và j , k là hằng số Boltzman. Ở đây tương tác R-R coi là yếu có thể bỏ qua, $a_{RR} = 0$, khi đó phương trình (2.1) có dạng:

$$3KT_c(x) = a_{FeFe}(x) + [a_{FeFe}^2(x) + 4a_{FeR}(x)a_{RFe}(x)]^{1/2} \quad (2.2)$$

Trong đó:

$$a_{FeR}(x)a_{RFe}(x) = \frac{14-x}{17} \cdot \frac{2}{17} \cdot z_1 z_1 S_{Fe}(S_{Fe} + 1)(g - 1)J(J + 1)A_{RFe}^2 \quad (2.3)$$

Trong đó:

- z_1 là số nguyên tử sắt trung bình bao quanh nguyên tử R; $z_1 = 18$.

- z_2 là số nguyên tử R trung bình bao quanh nguyên tử Fe; $z_2 = 2.5$.
- S_{Fe} là spin của Fe
- g là thừa số Landé của nguyên tử đất hiếm
- J là mô men toàn phần của nguyên tử đất hiếm
- A_{RFe} là hằng số tương tác R-Fe

Hằng số tương tác $a_{FeFe}(x)$ được xác định từ kết quả thực nghiệm trên hệ $Y_2Fe_{14-x}Al_xB$ [2.1]. Trong hệ này, các hằng số tương tác a_{RFe} bằng không, do đó, từ (2.2) ta có:

$$3kT_c(x) = 2a_{FeFe}(x) \quad (2.4)$$

Các giá trị $a_{FeFe}(x)$ tính từ (2.4) được đưa ra trong bảng 2.4. Nhận thấy rằng, tương tác Fe-Fe giảm khi nồng độ nhôm tăng.

Bảng 2.4. Hằng số tương tác trong $R_2Fe_{14-x}Al_xB$ ($R = Er, Nd$) [2.1]

X	$A_{FeFe}(10^{-20}J)$
0	1.172
0.25	1.143
0.50	1.115
0.75	1.086
1	1.057
2	0.944
3	0.838

Sử dụng các giá trị của $a_{FeFe}(x)$ xác định ở bảng 2.4, các phương trình (2.2, 2.3) và số liệu $A_{RFe} = 4.56.10^{-22}J$, $2s_{Fe} = 2.2\mu B$ lấy trong [2.9], chúng tôi đã thu được giá trị nhiệt độ Curie T_c (lý thuyết) cho các hợp chất $R_2Fe_{14-x}Al_xB$, đưa ra trong bảng 2.3 và trong hình 2.13 & 2.15. Nhận thấy các kết quả tính toán phù hợp tốt với các giá trị thực nghiệm cho cả 2 trường hợp $R = Er$ và $R = Nd$ [2.1, 2.4].

Nhiệt độ tái định hướng spin

Hiện tượng tái định hướng spin là biểu hiện đặc biệt của đặc tính dị hướng các phân mạng trong hợp chất 2:14:1 theo nhiệt độ. Để lý giải hiện tượng tái định hướng spin trong $R_2Fe_{14-x}Al_xB$, phương pháp tính toán trường tinh thể kết hợp với trường trao đổi đã được sử dụng [2.1].

Trong các hợp chất 3d-4f, việc định hướng của các mô men từ được quy định bởi tác dụng tổ hợp của tương tác trao đổi 3d-4f và tương tác trường tinh thể. Hamiltonian của ion 4f trong các hợp chất 3d-4f thường được viết dưới dạng:

$$\mathcal{H} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n B_n^m O_n^m + 2(g-1)\mu_B \vec{J} \cdot \vec{H}_{ex} \quad (2.5)$$

Số hạng thứ nhất là Hamiltonian trường tinh thể (\mathcal{H}_{CF}) với B_n^m là các tham số trường tinh thể, O_n^m là toán tử Stevens trong biểu diễn các toán tử tương đương Stevens. Số hạng thứ hai là tương tác giữa các mô men 3d và 4f dưới dạng tương tác giữa các mô men từ của đất hiếm với trường trao đổi H_{ex} . Ở đây \vec{J} và g là mô men toàn phần và thừa số Landé của ion đất hiếm hoá trị 3 tương ứng. Trong trường hợp $Er_2Fe_{14}B$, tham số trường tinh thể B_2^0 được xem là quan trọng nhất, đóng vai trò chủ yếu trong Hamiltonian của trường tinh thể. Giá trị B_2^0 được coi là giá trị trung bình cho hai vị trí đất hiếm 4g và 4f như đã được đưa ra trong một số nhóm nghiên cứu khác [2.1]. Tham số trường tinh thể B_2^0 được xác định như sau:

$$B_2^0 = \alpha_j(r_{4f}^2) A_2^0 \quad (2.6)$$

trong đó: - α_j là thừa số Stevens bậc hai,

- r_{4f}^2 là trung bình của bán kính ion 4f lấy từ tính toán của Freeman và Watson bằng phương pháp tính gần đúng Hartree-fork [2.1].

- A_1' biểu diễn thế trường tinh thể của cấu hình bao quanh nguyên tử đất hiếm và thường được coi là không đổi trong các hợp chất cùng cấu trúc. Với giả thiết vừa nêu, để tính toán dị hướng từ tinh thể của phân mạng đất hiếm, chúng ta sử dụng một Hamiltonian đơn giản sau đây rút ra từ (2.5):

$$\mathcal{H} = B_2^0 + g\mu_B \vec{J} H_m \quad (2.7)$$

trong đó: H_m là trường phân tử tác dụng lên mô men từ đất hiếm và liên hệ với trường trao đổi theo biểu thức sau:

$$H_m = 2(g - 1)H_{ex}/g \quad (2.8)$$

Trạng thái cơ bản của ion $4f$ được tính bằng cách chéo hoá Hamiltonian (2.7) theo hai phương quan trọng của trường phân tử: song song và vuông góc với trục c . Năng lượng dị hướng của ion đất hiếm tại 0 K được tính theo biểu thức:

$$K_1^R = E_{(\perp c)} - E_{(\parallel c)} \quad (2.9)$$

Trong đó ký hiệu $E_{(\perp c)}$ và $E_{(\parallel c)}$ là năng lượng trạng thái cơ bản của Hamiltonian (2.7) đối với trường phân tử vuông góc và song song với trục c .

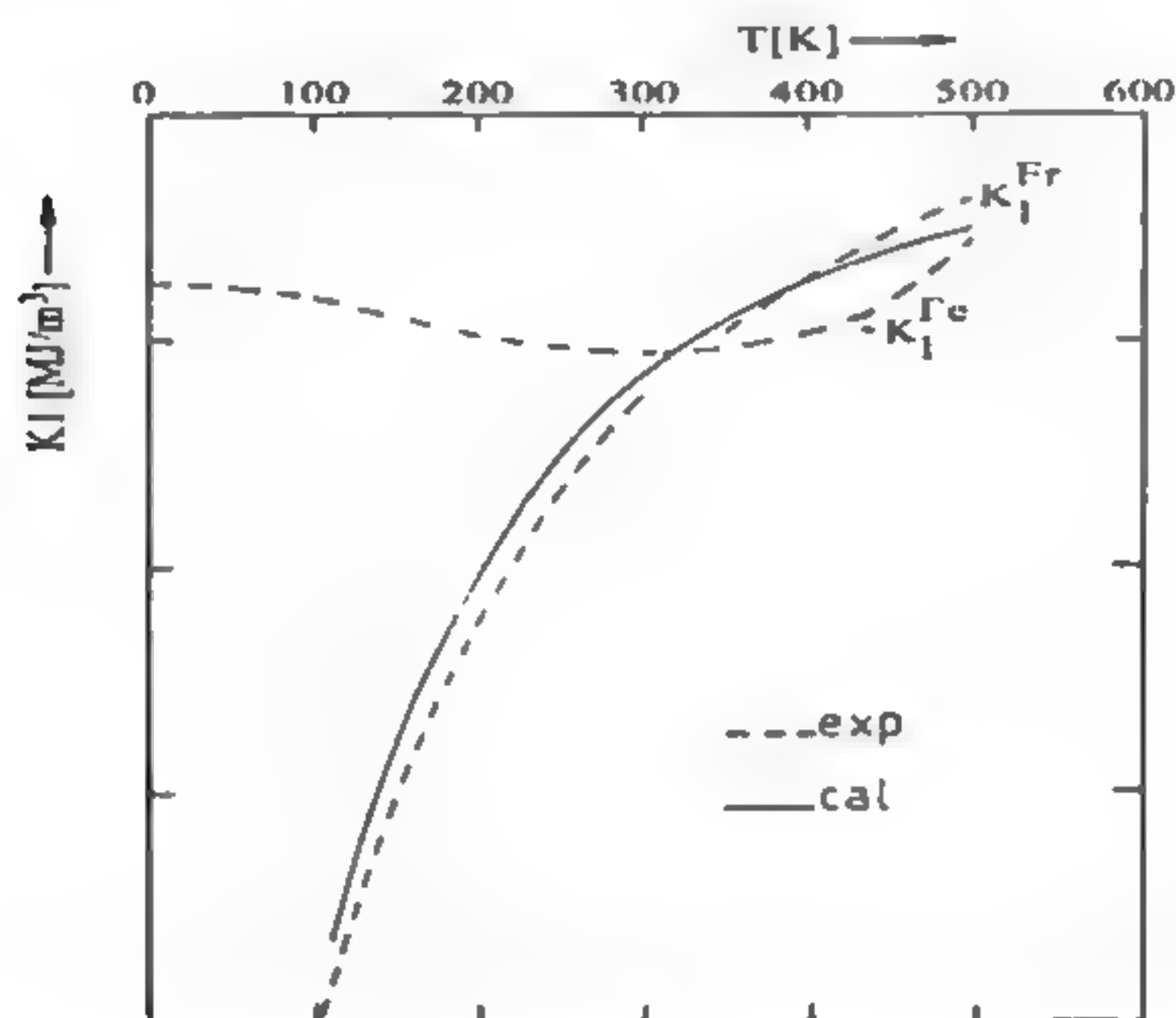
• Để tính toán sự phụ thuộc nhiệt độ của năng lượng dị hướng đất hiếm, chúng tôi sử dụng hàm phân bố Boltzman:

$$F = -KT \ln z \quad \text{với } z = \sum_{i=1}^n e^{-E_i / kT} \quad (2.10)$$

và $K_1^R(T) = F_{(\perp c)}(T) - F_{(\parallel c)}(T)$, E_i là các trị riêng xác định được khi chéo hoá biểu thức (2.7).

Sự phụ thuộc nhiệt độ của dị hướng phân mạng Fe: $K_1^{Fe}(T)$ được lấy từ kết quả thực nghiệm trên hệ $Y_2Fe_{14}B$. Nhiệt độ tái định hướng spin là nhiệt độ tại đó dị hướng phân mạng sắt và dị hướng phân mạng đất hiếm bù trừ nhau.

Khi chéo hoá Hamiltonian (2.7), cần xác định các giá trị B_2^0 và $g\mu_B H_m$. Sử dụng đường cong của hằng số dị hướng K_1 phụ thuộc nhiệt độ của hệ $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ của các tác giả [2.7] và đường cong dị hướng phân mạng Fe phụ thuộc nhiệt độ trong [2.6], chúng tôi tách ra được đường cong dị hướng của phân mạng Er phụ thuộc nhiệt độ (xem hình 2.19).



Hình 2.19.: Dị hướng từ đất hiếm (Er) phụ thuộc nhiệt độ (thực nghiệm và lý thuyết) [2.1, 2.4]

Các giá trị của B_2^0 và $g\mu_B H_m$ thích hợp nhận được là: $B_2^0 = 0.32\text{K}$, $g\mu_B H_m = 67\text{K}$. nhiệt độ tái định hướng spin tính được, được đưa ra trong bảng (2.3). Từ bảng này nhận thấy giá trị T_{SR} của hệ $\text{Er}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x\text{B}$ lúc đầu tăng và đạt cực đại tại $x = 1$, sau đó lại giảm. Hiện tượng đặc biệt này có thể được giải thích như sau: như đã thấy trong hình 2.19, dị hướng phân mạng Er giảm nhanh khi nhiệt độ giảm, trong khi đó dị hướng phân mạng Fe hầu như không đổi theo nhiệt độ. Khi các nguyên tử Fe được thay thế bằng một lượng nhỏ các nguyên tử Al, dị hướng đơn trục của phân mạng Fe giảm, trong khi đó đặc trưng của dị hướng phân mạng Er vẫn còn hầu như không đổi dẫn đến sự tăng của nhiệt độ tái định hướng spin. Khi nồng độ Al tăng lên nữa, giá trị nhiệt độ Curie của cả hệ giảm nhanh (xem hình 2.15). Trong các hợp chất có giá trị T_c thấp hơn, sự phụ thuộc nhiệt độ của dị

hướng phân mạng Er có khả năng thay đổi gây nên sự giảm của nhiệt độ tái định hướng spin. Ở các thành phần nhôm cao ($x = 4; 5$) dị hướng phân mạng Fe giảm mạnh, nhiệt độ Curie của hệ cũng giảm nhanh, trong khi đó dị hướng phân mạng Er cũng giảm nhưng ít hơn dẫn đến không xuất hiện hiện tượng tái định hướng spin.

Với hệ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x\text{B}$, nhiệt độ tái định hướng spin giảm một cách đơn điệu theo nồng độ Al tăng. Ở mẫu $x = 3$, nhiệt độ tái định hướng spin có lẽ xảy ra ở vùng nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ khảo sát (65K).

Hiện tượng tái định hướng spin xảy ra trong $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ở nhiệt độ 125K không phải do sự cạnh tranh của dị hướng phân mạng Nd và phân mạng sắt như trường hợp Er (vì Nd có $\alpha_j < 0$, do đó có dị hướng đơn trục, đồng thời sắt cũng có dị hướng đơn trục) nên mô men từ của Nd và Fe song song với nhau và song song với trục c tại nhiệt độ phòng). Nguyên nhân của hiện tượng tái định hướng spin trong $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ là do sự cạnh tranh của hằng số dị hướng K_1 (liên quan đến dị hướng đơn trục) với các hằng số dị hướng bậc cao khác (liên quan đến dị hướng mặt phẳng đáy) ở vùng nhiệt độ thấp. Do đó để tính năng lượng dị hướng của phân mạng Nd trong hệ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x\text{B}$ cần phải tính đến các tham số trường tinh thể bậc cao. Ở đây, chúng tôi sử dụng Hamiltonian (2.6) giới hạn tới các tham số trường tinh thể bậc bốn như sau:

$$\mathcal{H} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + 2(g-1)\mu_B \bar{J} \bar{H}_{ex} \quad (2.11)$$

Theo Boltich và Wallace vì số hạng trường tinh thể có đối xứng trục nên có thể đưa trường trao đổi về mặt phẳng x-z [2.1]. Lúc này (2.11) có dạng sau:

$$\mathcal{H} = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + 2(g-1)\mu_B (J_z |H_{ex}| \cos\theta + J_x |H_{ex}| \sin\theta) \quad (2.12)$$

Trạng thái cơ bản của ion 4f được tính bằng cách chéo hoá (2.12) theo hai hướng quan trọng của trường trao đổi: $\theta = 0; 45^\circ$. Theo tính toán, tổng năng lượng trạng thái cơ bản của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phụ thuộc góc θ , góc hợp bởi phương của trường trao đổi với trục c, giá trị cực đại tại

$\theta = 0$ và cực tiểu tại 45° [2.1]. Năng lượng dị hướng của ion đất hiếm tại không độ K được tính bằng biểu thức:

$$K_1^{*R} = E(O^0) - E(45^0) \quad (2.13)$$

Cũng như trường hợp Er, để tính sự phụ thuộc nhiệt độ của năng lượng dị hướng K_1^{*R} , ta sử dụng hàm phân bố Boltzman (biểu thức 2.10). Nhiệt độ tái định hướng spin là nhiệt độ tại đó năng lượng dị hướng hiệu dụng: $K_1^{*R} = 0$.

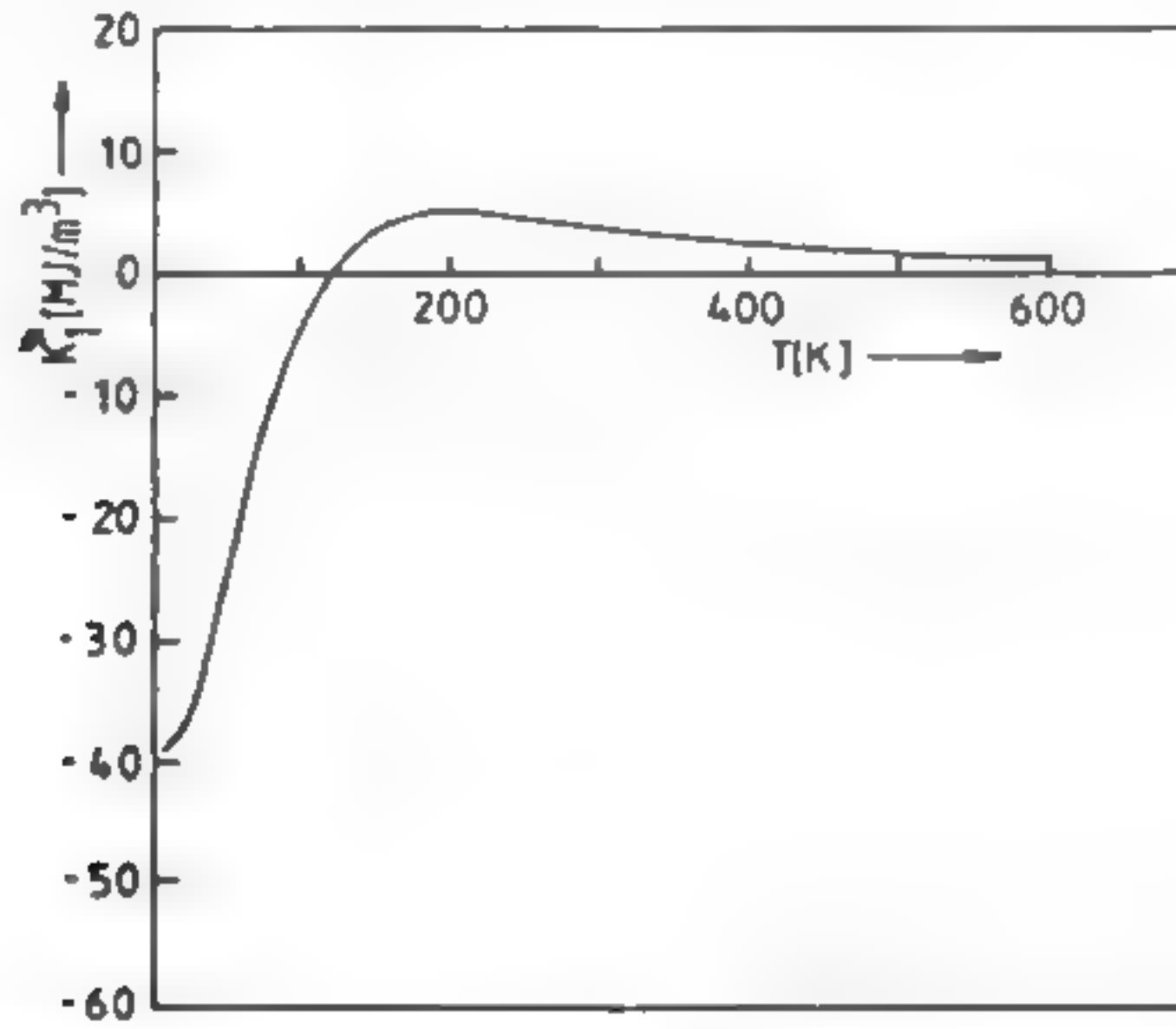
Khi chéo hoá Hamiltonian (2.12), các tham số B_2^0 , B_4^0 và $2(g-1)\mu_B H_{ex}$ là các tham số tự do. Dùng định nghĩa của: $B_2^0 = \alpha_J \langle r_{4J}^2 \rangle A_2^0$, giá trị của $B_2^0 = 0,32K$ của $Er_2Fe_{14}B$; các giá trị α_J , $\langle r_{4J}^2 \rangle$ của Nd và Er, chúng tôi tính được giá trị B_2^0 cho trường hợp $Nd_2Fe_{14}B$. Kết quả tính B_2^0 được đưa ra trong bảng 2.5. Giá trị B_4^0 được chọn sao cho nhiệt độ tái định hướng spin tính toán phù hợp với giá trị T_{SR} thu được từ thực nghiệm của $Nd_2Fe_{14}B$. Giá trị B_4^0 đưa ra trong bảng 2.5.

Để tính sự phụ thuộc nhiệt độ của năng lượng dị hướng và nhiệt độ tái định hướng spin trong hệ $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ ta phải đánh giá được sự trao đổi của trường trao đổi khi nồng độ nhôm thay đổi. Đối với thành phần $x = 0$, giá trị tham số trường trao đổi được tính từ H_{ex} của $Er_2Fe_{14}B$ với g bây giờ là thừa số Landé của Nd. Kết quả là với $Nd_2Fe_{14}B$ ta có giá trị $2(g-1)\mu_B H_{ex} = 91.36K$. Từ nghiên cứu hiệu ứng Mössbauer trên đơn tinh thể $Gd_2Fe_{14}B$, M.Bogé và các cộng sự [2.8] đã thu được giá trị ${}_B H_{ex} = 185K$ và từ đây suy ra $2(g-1)\mu_B H_{ex} = 100.9K$ đối với $Nd_2Fe_{14}B$. Giá trị chúng tôi thu được và giá trị của Bogé sai khác nhau cỡ 10%.

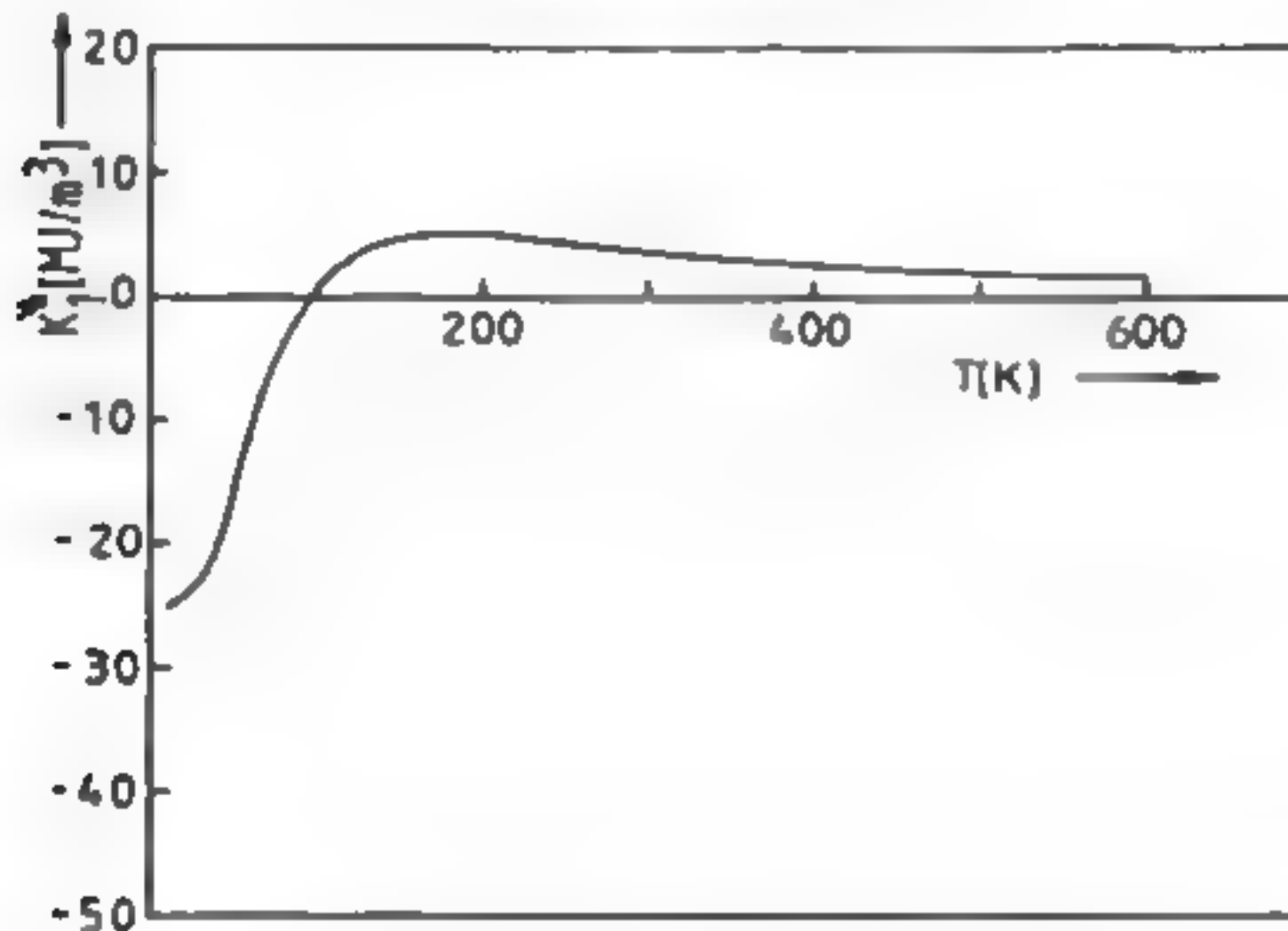
Độ lớn của trường trao đổi thay đổi khi thay thế Al cho Fe được chúng tôi đánh giá theo sự thay đổi của nhiệt độ Curie thu được từ thực nghiệm:

$$H_{ex}(x) = \frac{T_c(x)}{T_c(0)} H_{ex}(0) \quad (2.14)$$

Trong đó $T_c(0)$ và $H_{ex}(0)$ là giá trị nhiệt độ Curie và trường trao đổi ứng với trường hợp $x = 0$. Từ các giá trị T_c thực nghiệm trong bảng 2.3, $H_{ex}(0)$ xác định ở trên, giá trị của tham số $2(g-1) \mu_B H_{ex}(x)$ đã được tính toán và đưa ra trong bảng 2.5, giá trị này với $x = 0$ là 91,36K, $x = 1$ là 85,92K và $x = 3$ là 62,15K.

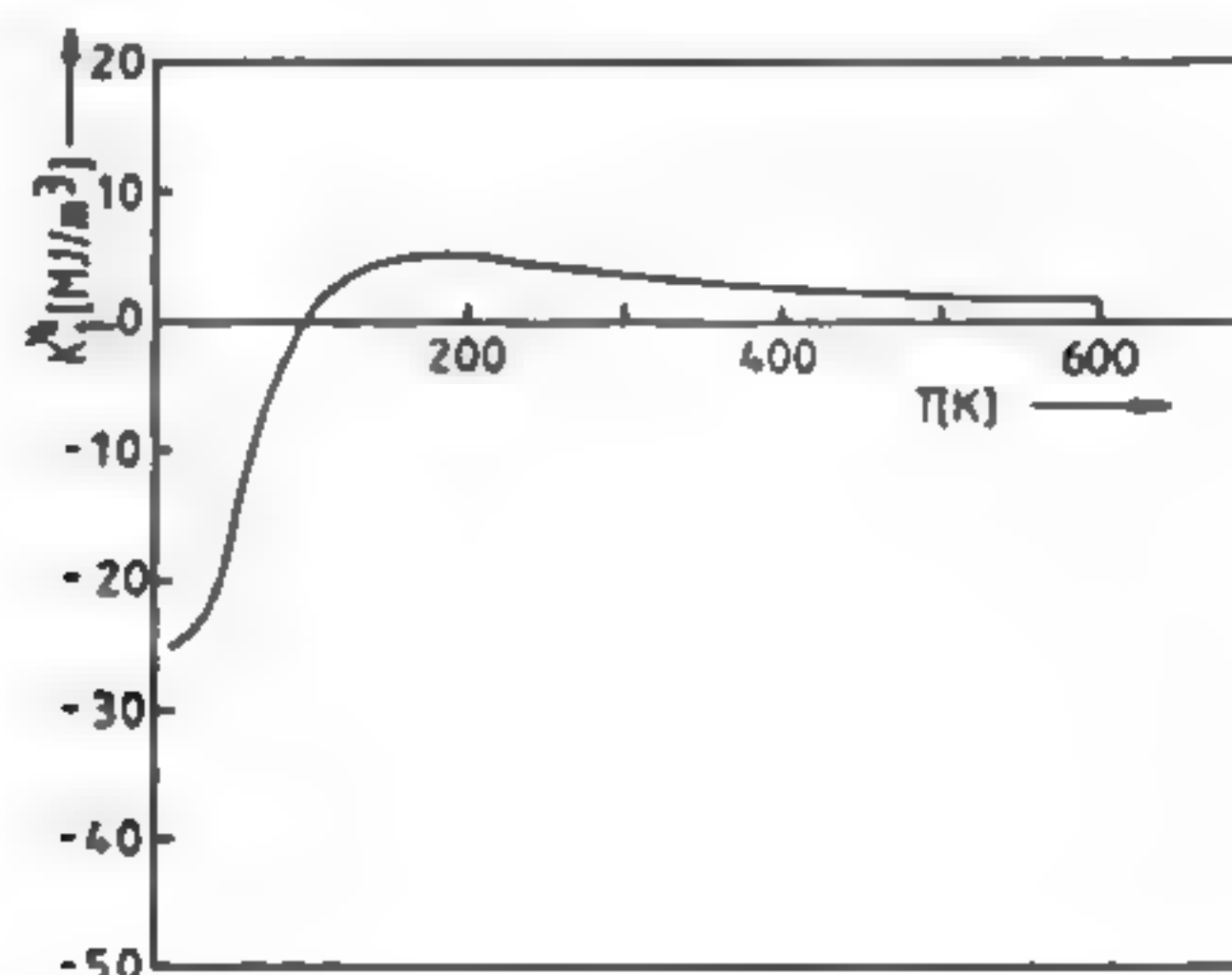


Hình 2.20a. Dị hướng từ trong $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ phụ thuộc nhiệt độ với $x=0$ (tính lý thuyết) [2.1]



Hình 2.20b. Dị hướng từ trong $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ phụ thuộc nhiệt độ với $x=1$ (tính lý thuyết) [2.1]

Nhiệt độ tái định hướng spin tính lý thuyết được đưa ra trong bảng 2.3. Sự phụ thuộc nhiệt độ của năng lượng dị hướng K_1^{*R} ứng với các thành phần x tính lý thuyết được đưa ra trong các hình (2.20a,b,c). Giá trị tính lý thuyết T_{SR} giảm chậm hơn so với các kết quả thực nghiệm ở thành phần x cao, có thể là do trường trao đổi trên thực tế giảm nhanh hơn so với đánh giá qua sự thay đổi của nhiệt độ Curie.



Hình 2.20c. Dị hướng từ phụ thuộc nhiệt độ trong $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ (với $x = 2$)(tính lý thuyết) [2.1]

Bảng 2.5. Giá trị các thông số trường tinh thể, trường trao đổi trong $Nd_2Fe_{14-x}Al_xB$ [2.1,2.4]

x	B_2^0 (K)	B_4^0 (K)	$2[(g-1)\mu_B H_{ex}(K)]$
0	-1.22	0.055	91.36
0.25	-	-	88.87
0.50	-	-	87.17
0.75	-	-	85.92
1	-	-	83.44
2	-	-	74.27
3	-	-	62.15

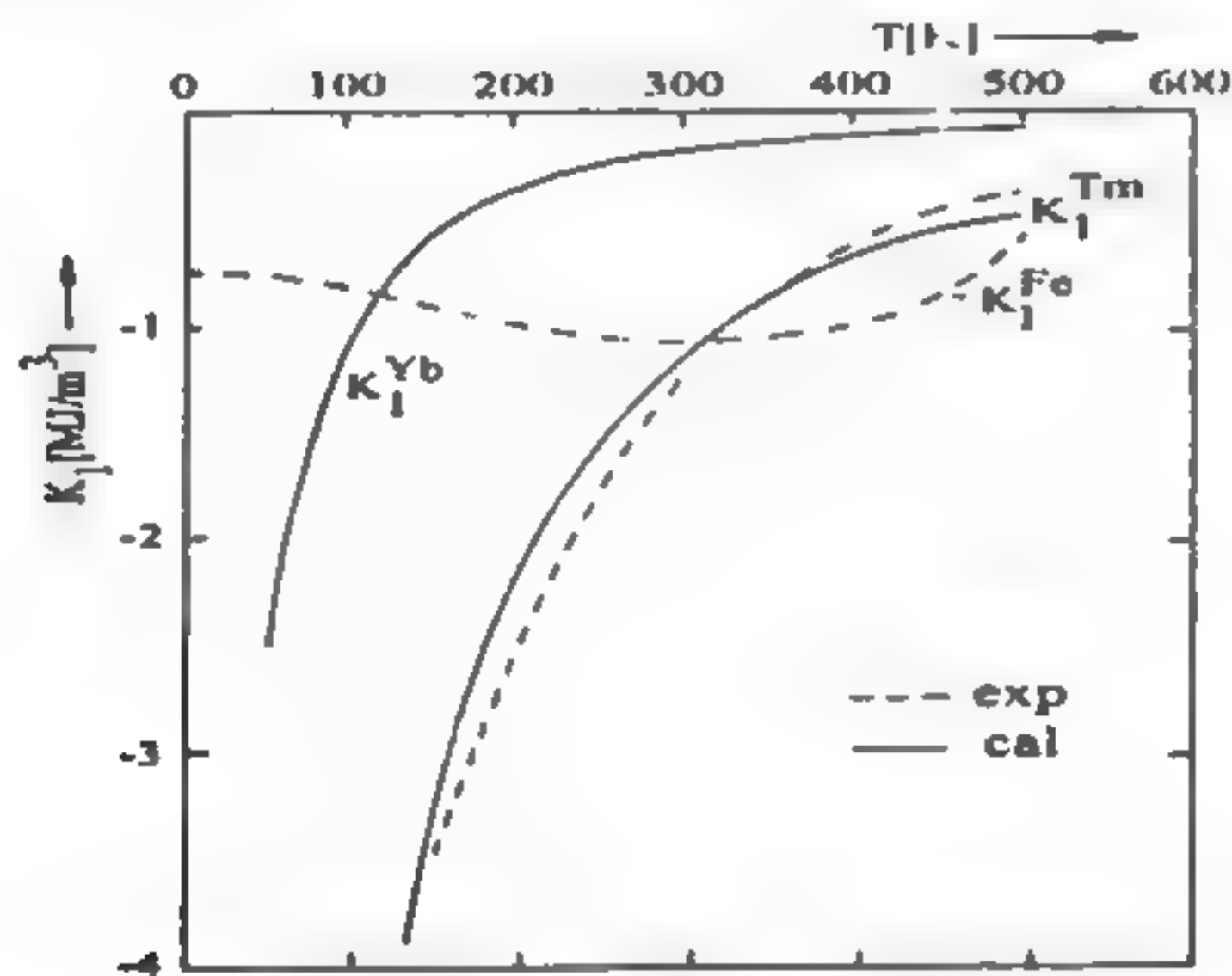
Như vậy, với việc áp dụng hàm Hamiltonian tương đối đơn giản, với cách xác định tham số B và $g\mu_B H_m$ như trên, chúng tôi đã thu được những kết quả tốt trong việc xác định sự phụ thuộc nhiệt độ của năng lượng dị hướng phân mạng đất hiếm cũng như xác định nhiệt độ tái định hướng spin của hệ pha tạp $R_2Fe_{14}B$. Để kiểm nghiệm thêm và phát triển phương pháp tính lý thuyết nêu trên, chúng tôi đã áp dụng tính thử sự phụ thuộc nhiệt độ của dị hướng phân mạng đất hiếm và nhiệt độ tái định hướng spin trong các hợp chất $R_2Fe_{14}B$ ($R = Tm, Yb, Sm$).

Dị hướng từ trong hợp chất $R_2Fe_{14}B$ ($R = Tm, Yb, Sm$) [2.1, 2.4]

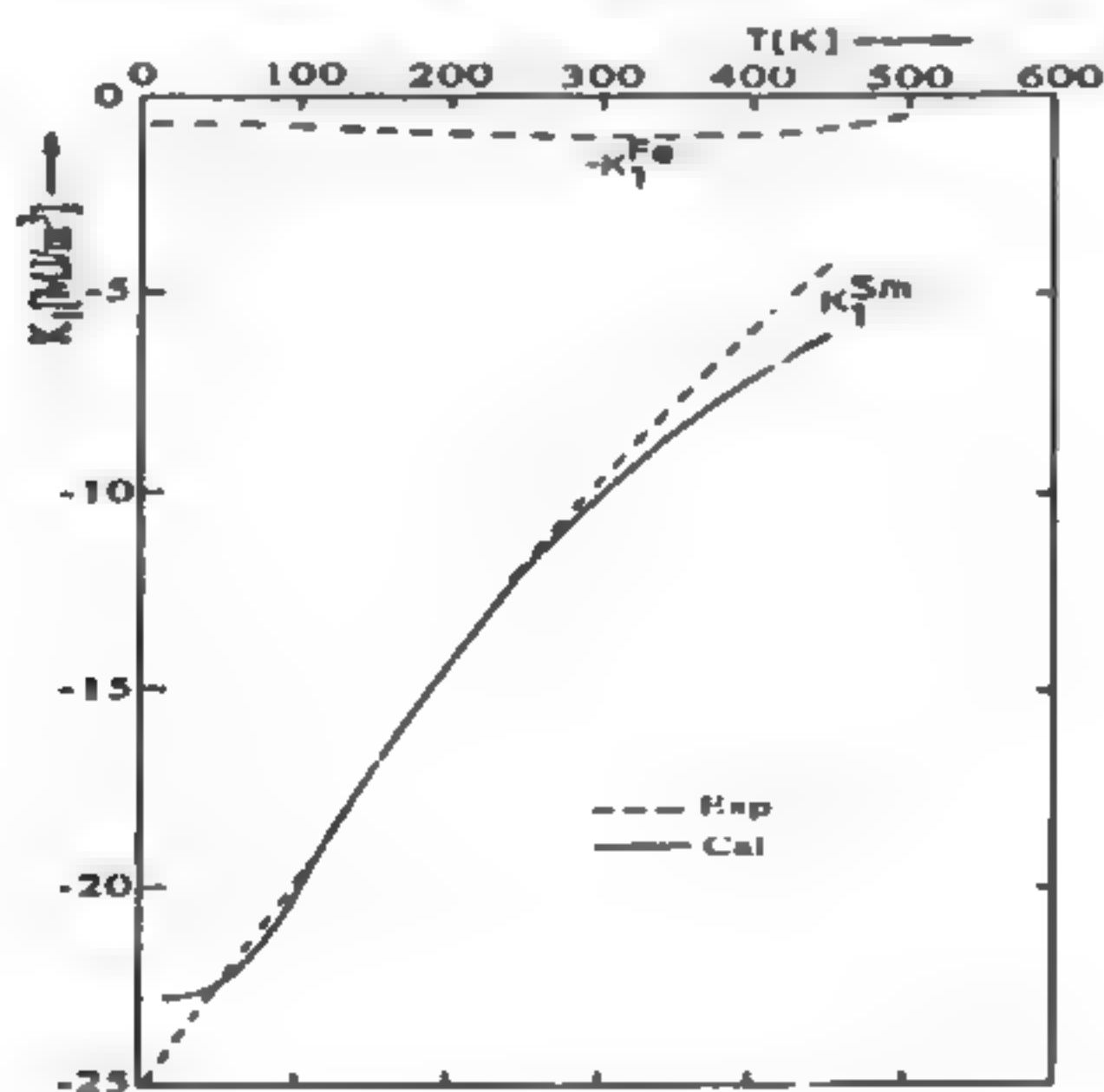
Trong các hợp chất $R_2Fe_{14}B$, phân mạng sắt chiếm 6 vị trí tinh thể khác nhau và có dị hướng đơn trục là cơ sở cho dị hướng của hợp chất này tại nhiệt độ cao. Phân mạng đất hiếm có hai vị trí khác nhau trong tinh thể và dị hướng của nó tại nhiệt độ phòng là đơn trục (trục c) đối với các hợp chất chứa các nguyên tố đất hiếm có thừa số Stevens $\alpha_1 < 0$ như Nd, Pr, Tb, Dy, Ho. Các nguyên tố đất hiếm có thừa số Stevens $\alpha_1 > 0$ như Er, Tm, Yb, Sm lại có dị hướng tại nhiệt độ phòng là mặt phẳng đáy (mô men từ vuông góc với trục c). Trong trường hợp với các nguyên tố có $\alpha_1 > 0$, sự cạnh tranh của dị hướng phân mạng sắt (song song với trục c) và dị hướng của phân mạng đất hiếm mô men từ vuông góc với trục c có thể dẫn đến hiện tượng tái định hướng spin. Hiện tượng này đã khảo sát thấy trong $Er_2Fe_{14}B$, $Tm_2Fe_{14}B$ và $Yb_2Fe_{14}B$, trong khi đó lại không xảy ra trong $Sm_2Fe_{14}B$ cũng là hợp chất có $\alpha_1 > 0$. Bằng các tính toán lý thuyết sau đây, chúng tôi đã tính chính xác được T_{SR} của hợp chất $R_2Fe_{14}B$ ($R = Tm, Yb$) và giải thích được lý do tại sao hiện tượng tái định hướng spin lại không xảy ra trong $Sm_2Fe_{14}B$ [2.1].

Áp dụng tính lý thuyết hoàn toàn giống như trường hợp $Er_2Fe_{14}B$, giá trị trường trao đổi H_e trong trường hợp Tm, Yb, Sm được lấy bằng giá trị tương ứng của $Er_2Fe_{14}B$. Dùng kết quả sự phụ thuộc nhiệt độ của hằng số dị hướng K_1 trong hợp chất $Tm_2Fe_{14}B$ và hợp chất $Sm_2Fe_{14}B$ kết hợp với dị hướng phân mạng sắt, chúng tôi

cũng tách ra được đường cong phụ thuộc nhiệt độ của K_1^{Tm} và K_1^{Yb} (xem hình 2.21a&b)[2.1]. Từ đây các giá trị B_2^0 được xác định sao cho có sự phù hợp tốt nhất giữa tính lý thuyết và thực nghiệm trên một khoảng rộng của nhiệt độ. Số liệu thực nghiệm về dị hướng từ phụ thuộc nhiệt độ của $Yb_2Fe_{14}B$, theo hiểu biết của chúng tôi, chưa thấy công bố. Vì vậy, giá trị B_2^0 của hợp chất $Yb_2Fe_{14}B$ được chọn sao cho phù hợp với nhiệt độ tái định hướng spin của nó.



Hình 2.21a. Dị hướng của Tm và Yb phụ thuộc nhiệt độ trong $R_2Fe_{14}B$ ($R = Tm$ và Yb) thực nghiệm và lý thuyết [2.1]



Hình 2.21b. Dị hướng của Sm phụ thuộc nhiệt độ trong $Sm_2Fe_{14}B$ thực nghiệm và lý thuyết [2.1]

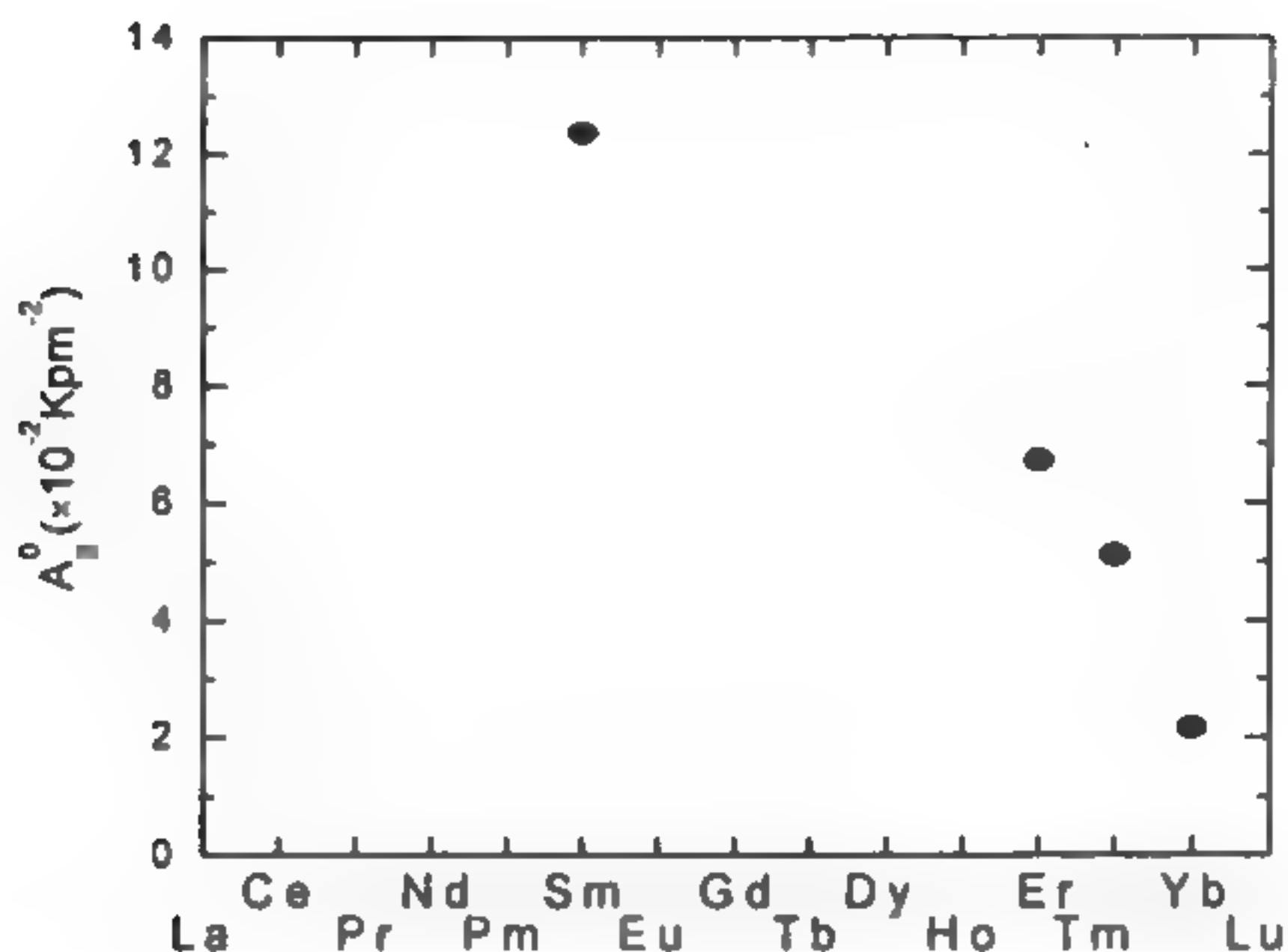
Các giá trị B_2^0 và trường trao đổi xác định được đưa ra trong bảng 2.6. Nhận thấy trường trao đổi trong $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ lớn hơn nhiều so với trường hợp $R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$.

Từ bảng 2.6, có thể thấy các kết quả của chúng tôi phù hợp tốt hơn so với một số kết quả khác đã công bố.

Từ các giá trị B_2^0 đưa ra ở bảng 2.6 ta có thể xác định các tham số A_2^0 từ đẳng thức (2.6). Các giá trị A_2^0 tính lý thuyết cho các ion đất hiếm Er, Tm, Yb và Sm được đưa ra trong hình 2.22. Nhận thấy rằng giá trị A_2^0 không phải là như nhau trong các hợp chất cùng cấu trúc như ý kiến đã đưa ra trước đây. Giá trị A_2^0 của $\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nhỏ hơn không nhiều so với $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, trong khi đó A_2^0 của $\text{Yb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nhỏ hơn đáng kể (chỉ bằng 1/6 của $\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

Bảng 2.6. Các tham số trường tinh thể B_2^0 , trường phân tử $g\mu_B H_m$ và nhiệt độ tái định hướng spin T_S trong $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Sm}$)

$R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	B_2^0 (K)	$g\mu_B H_m$ (K)	T_{SR} (K)
$\text{Er}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.32	67	320 [2.1]
	0.36	70 [2.9]	316 thực nghiệm [2.6]
		74 [2.8]	350 tính lý thuyết [2.10]
$\text{Tm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0.91	55.8	310 [2.1]
			310 thực nghiệm [2.7]
			360 tính lý thuyết [2.10]
			380 tính lý thuyết [2.9]
$\text{Yb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	1.18	47.9	118 [2.1]
			115 thực nghiệm [2.11]
			210 tính lý thuyết [2.10]
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	12.5	290	210 [2.1]



Hình 2.22. Tham số A_2^0 của $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Sm}$) [2.1]

Từ các kết quả thực nghiệm và tính toán lý thuyết vừa nêu trên, ta có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Cô ban đưa vào thay thế Fe trong hợp chất 2:14:1 làm tăng đáng kể nhiệt độ Curie (10% Co làm tăng cỡ 100K), nhưng lại làm giảm dị hướng đơn trục của hợp chất. Đó là do Co có xu hướng dị hướng mặt phẳng trái ngược với sắt.
2. Trong hợp chất $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có hiện tượng tái định hướng spin xảy ra tại 125K, tại đó mô men từ chuyển từ cấu hình đơn trục ở nhiệt độ cao sang cấu hình tạo góc so với trục c ở nhiệt độ thấp. Góc hợp bởi mô men từ và trục c tại 77K là 25° . Nguyên nhân của hiện tượng này là do sự cạnh tranh của các hằng số dị hướng bậc cao với hằng số dị hướng K_1 ở vùng nhiệt độ thấp.
3. Hiện tượng tái định hướng spin trong $R_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) là do sự cạnh tranh của dị hướng đơn trục phân mạng sắt (song song với trục c) và dị hướng mặt phẳng (vuông góc với trục c) của phân mạng đất hiếm. Trong hợp chất $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ không có hiện tượng tái định hướng spin là do dị hướng mặt phẳng của phân mạng Sm lớn hơn dị hướng đơn trục của phân mạng sắt trong suốt dải nhiệt độ từ thấp tới cao.

4. Thay nhôm vào hợp chất $R_2Fe_{14}B$ ($R = Nd, Er$) làm giảm nhanh nhiệt độ Curie và nhiệt độ tái định hướng spin.

Từ các kết luận này, chúng ta cần lưu ý trong việc chế tạo nam châm đất hiếm loại Nd-Fe-B. Tránh sử dụng các nam châm loại Nd-Fe-B trong vùng có nhiệt độ tái định hướng spin. Không dùng nồng độ coban lớn, vì sẽ làm giảm dị hướng đơn trục của hợp chất mặc dù ta được nhiệt độ Curie cao. Chỉ nên thay thế một lượng nhỏ nhôm cho sắt để tăng cường lực kháng từ vì nhôm làm giảm quá nhanh nhiệt độ Curie của cả hệ.

2.2.2 Ảnh hưởng của Pr lên hợp chất $Nd_2Fe_{14}B$ [2.12]

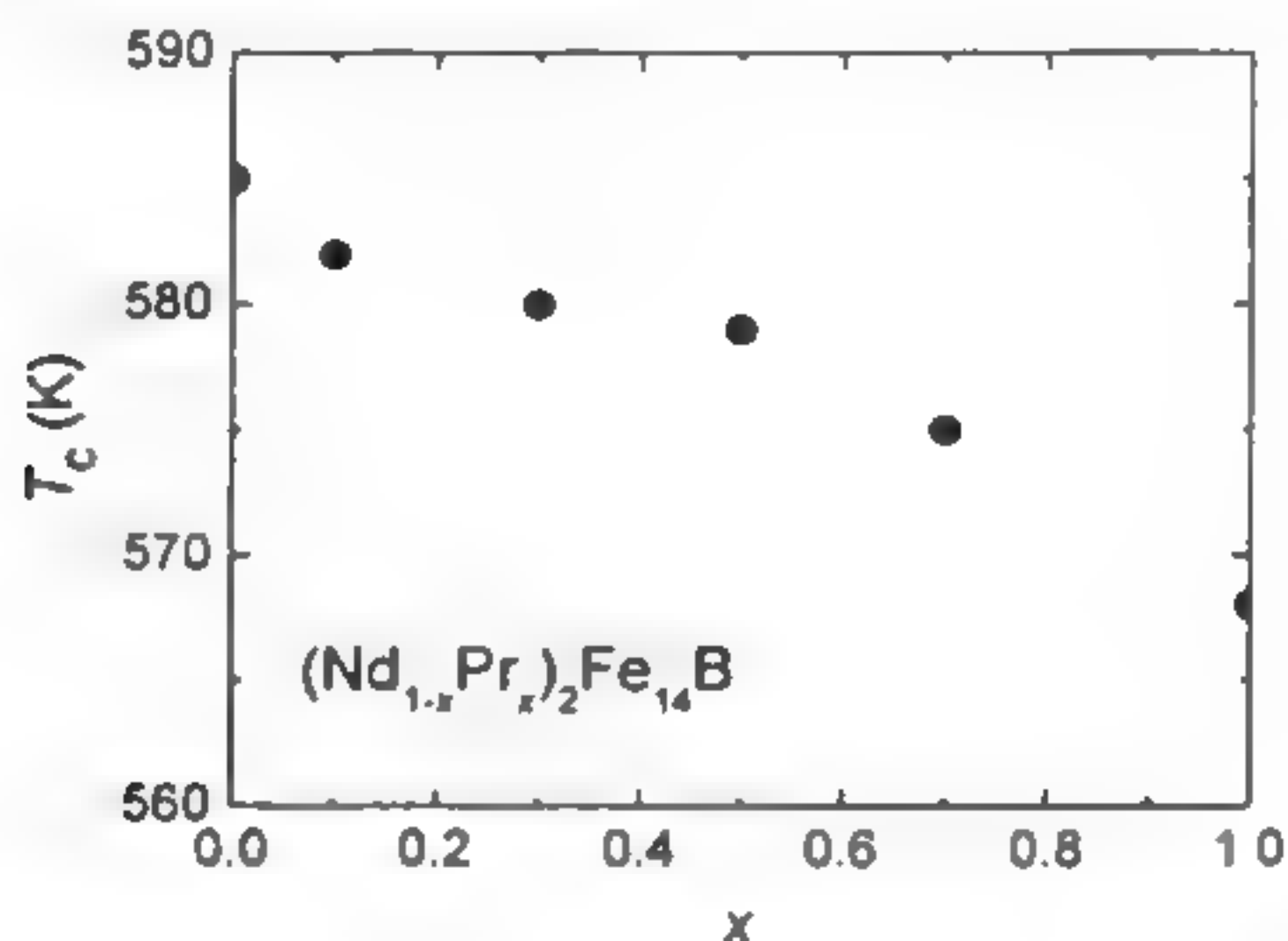
Các mẫu hợp kim $(Nd_{1-x}Pr_x)Fe_{14}B$ ($x = 0; 0.1; 0.3; 0.5; 0.7$ và 1) được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang trong môi trường khí Ar. Tất cả các mẫu đều được ủ đồng nhất pha tại $900^\circ C$ trong môi trường chân không ($10^{-5} mmHg$). Sau 70 giờ ủ nhiệt, các mẫu được làm lạnh nhanh về nhiệt độ phòng để tăng cường tính đồng nhất và ổn định cấu trúc pha.

Việc xác định cấu trúc tinh thể và các hằng số mạng của các thành phần hợp kim được thực hiện thông qua phép đo nhiễu xạ tia X trên các mẫu bột rồi sử dụng máy nhiễu xạ Siemens D-5000 với bức xạ Cu-K α có bước sóng $\lambda_{Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$.

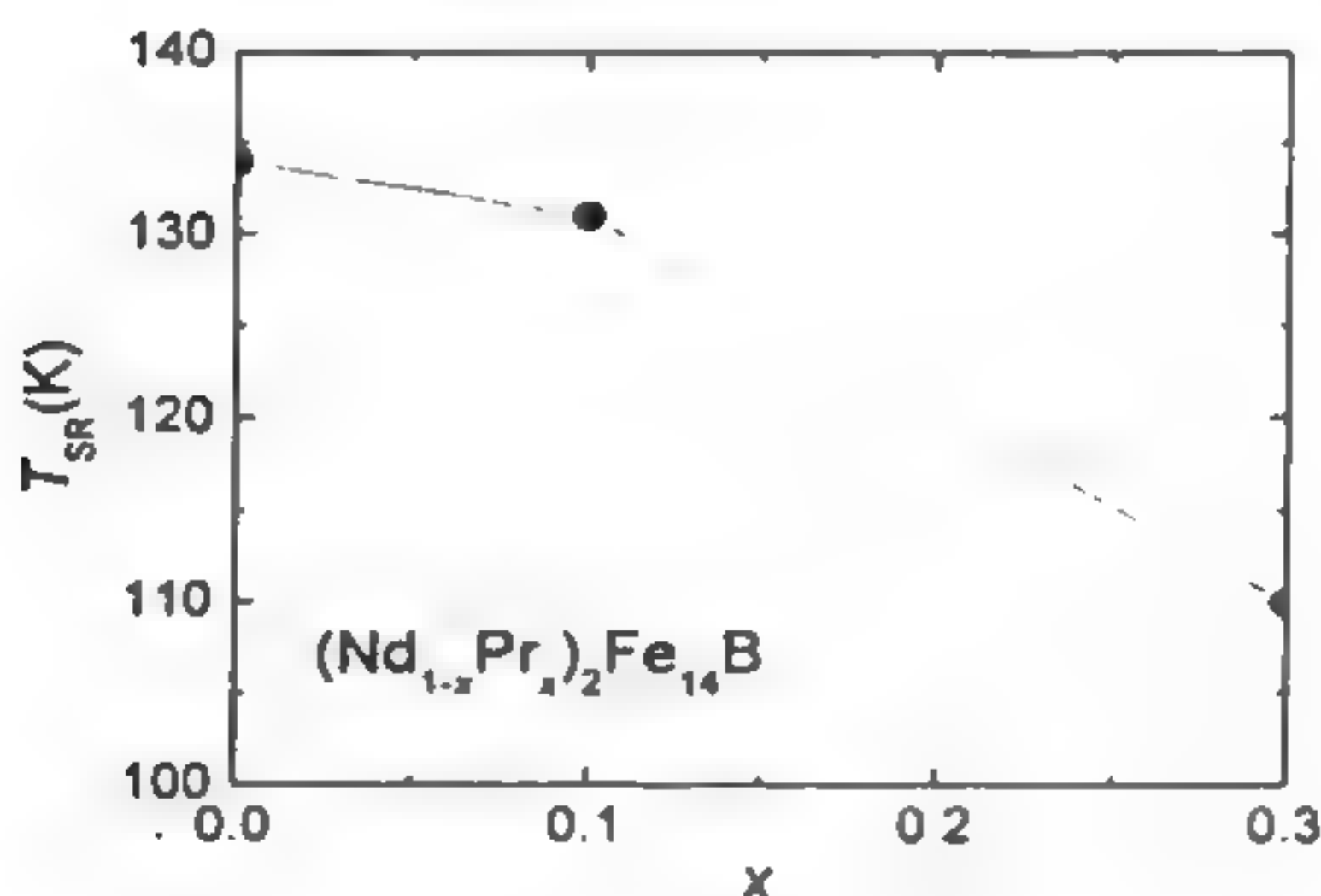
Từ ảnh phân tích nhiễu xạ tia X của các hợp chất $(Nd_{1-x}Pr_x)Fe_{14}B$ cho thấy các mẫu vẫn giữ nguyên dạng cấu trúc chuẩn tetragonal $Nd_2Fe_{14}B$ với nhóm không gian $P4_2/mnm$. Bảng 2.7 cho thấy các hằng số mạng a và c tăng dần theo nồng độ Pr trong hợp phần. Điều này được giải thích là do bán kính nguyên tử của Pr lớn hơn so với Nd dẫn đến sự tăng của thể tích ô nguyên tử.

Các đường cong phân tích từ nhiệt (M-T) được xác định thông qua phép đo từ độ phụ thuộc nhiệt độ trên thiết bị từ kế cảm ứng ở từ trường $1 kOe$ trong vùng nhiệt độ từ $77 K$ đến $800 K$. Nhiệt độ Curie T_c được xác định bằng cách xây dựng đường cong M^2 phụ thuộc nhiệt độ và ngoại suy phần có độ dốc cao nhất của đường cong về giá trị $M^2 = 0$.

Phép đo từ nhiệt trên các mẫu bột định hướng của các thành phần khảo sát được thực hiện theo các phương song song và vuông góc với phương định hướng của mẫu trong từ trường 1kOe và nhiệt độ biến đổi từ 77K đến 300K. Giá trị của nhiệt độ tái định hướng spin T_{SR} được xác định dựa trên bước nhảy của từ độ theo phương vuông góc với phương định hướng của các mẫu.



Hình 2.24a. Sự phụ thuộc của T_c vào nồng độ Pr trong hệ $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ [2.12]



Hình 2.24b. Sự phụ thuộc của T_{SR} vào nồng độ Pr trong hệ $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ [2.12]

Phép đo sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường lên tới 3T được thực hiện trên các mẫu bột định hướng theo cả hai phương song song và vuông góc với phương định hướng tại 300K sử dụng thiết bị đo từ

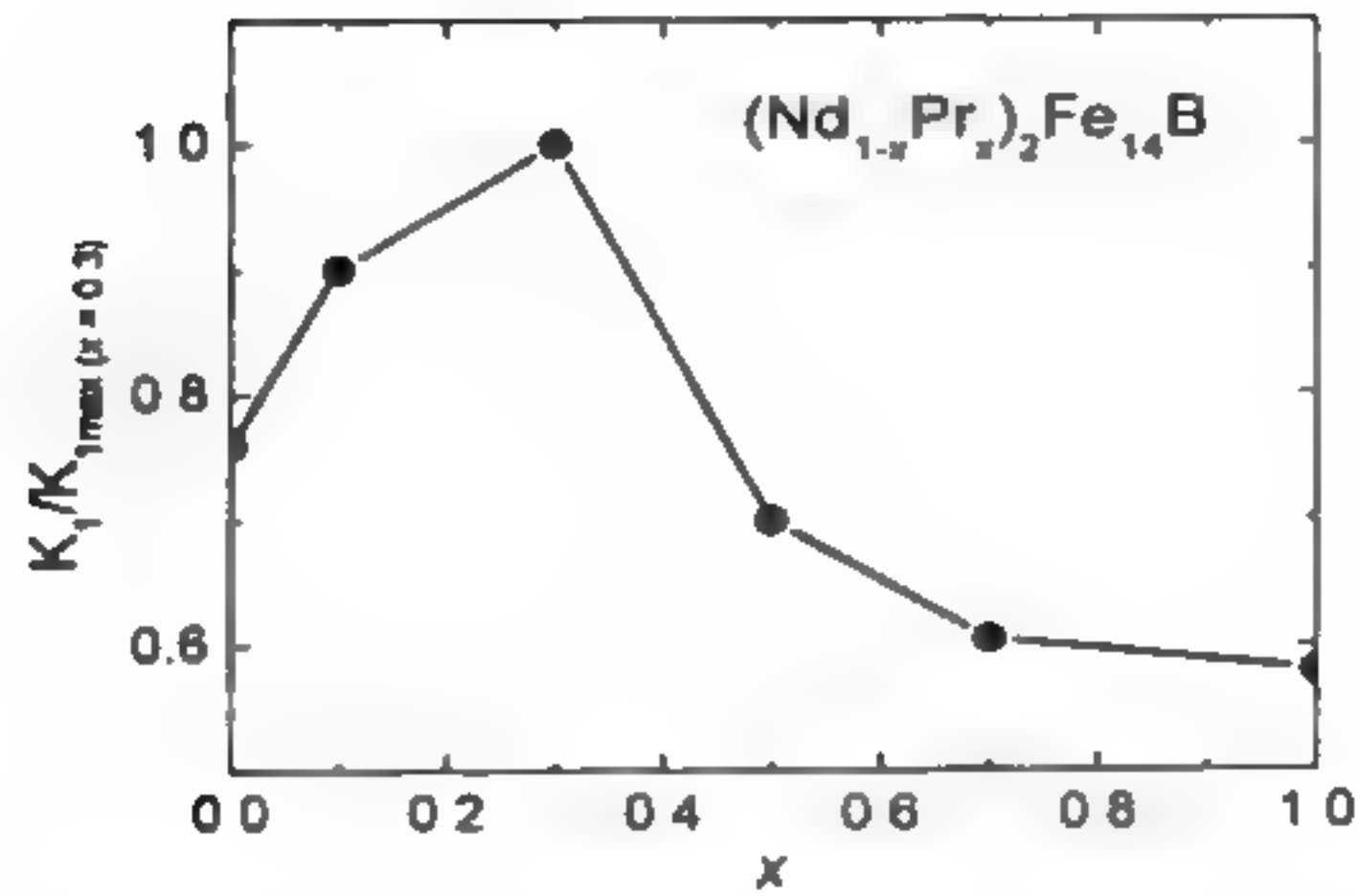
trường xung. Các kết quả từ độ thu được từ phép đo này được sử dụng để xác định các giá trị hằng số dị hướng K_1 và K_2 tại nhiệt độ phòng thông qua phương pháp làm khớp theo hàm Sucksmith-Thompson.

Các giá trị nhiệt độ Curie được liệt kê trong bảng 2.7 và sự phụ thuộc của T_c theo nồng độ x được biểu diễn trên hình 2.24a. Ta có thể thấy rằng nhiệt độ Curie của $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ thấp hơn của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cỡ 20K.

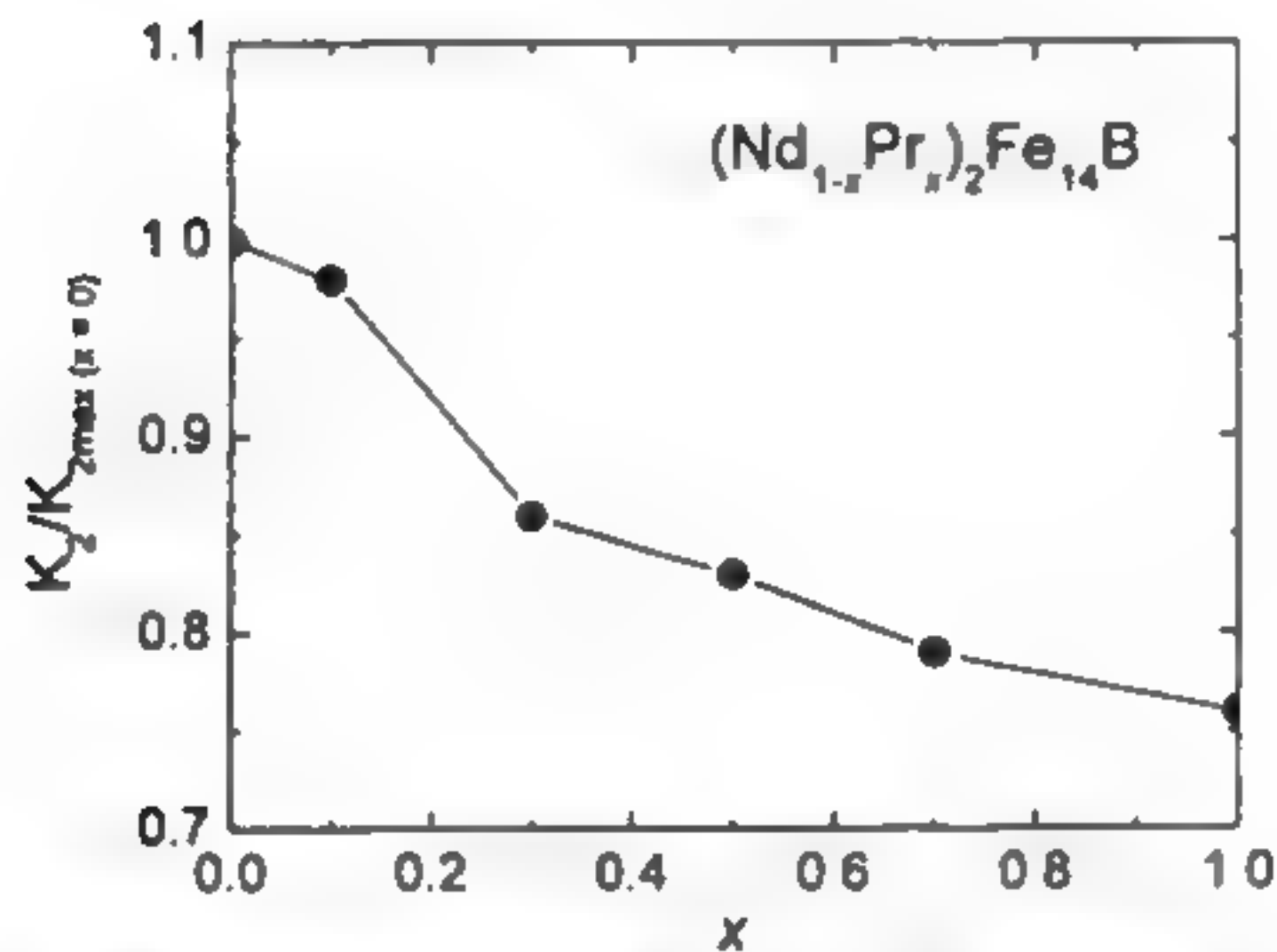
Bảng 2.7. Các tham số từ và tinh thể của hệ $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{14}\text{B}$ [2 12]

Thành phần	Các hằng số mạng			Các thông số từ	
$(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{14}\text{B}$	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA})^3$	$T_c(\text{K})$	$T_{SR}(\text{K})$
$x = 0$	8,794	12,178	941,936	585	134
$x = 0,1$	8,804	12,192	945,200	582	131
$x = 0,3$	8,805	12,197	945,700	580	110
$x = 0,5$	8,806	12,219	947,690	579	-
$x = 0,7$	8,807	12,230	948,670	575	-
$x = 1$	8,807	12,257	950,780	568	-

Các giá trị T_c giảm dần theo nồng độ Pr và hiện tượng này được xem như một quá trình pha loãng đơn thuần. Ngược lại, hằng số dị hướng K_1 không biến đổi một cách đơn điệu theo chiều tăng của nồng độ Pr. Hình 2.25 mô tả sự phụ thuộc hằng số dị hướng K_1 rút gọn theo x tại 300K. Lúc đầu, sự thay thế Pr dẫn đến sự tăng của hằng số dị hướng K_1 và đạt cực đại tại khoảng nồng độ $x = 0,3$, sau đó K_1 giảm dần với $0,3 \leq x \leq 1,0$. Như chúng ta đã biết, hằng số dị hướng K_1 quyết định tính dị hướng đơn trục của vật liệu. Sự thay đổi dị hướng của hệ $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{Fe}_{14}\text{B}$ theo nồng độ Pr có thể được giải thích do sự đóng góp khác nhau của dị hướng các ion Pr và Nd tại từng loại vị trí tinh thể của phân mạng đất hiếm. Sự thay đổi này cho thấy ảnh hưởng của trường tinh thể lên dị hướng tại các vị trí ion đất hiếm khác nhau là khác nhau và có khả năng xảy ra sự chiếm chỗ ưu tiên khi Pr thay thế dần vào Nd.



Hình 2.25a. Sự phụ thuộc của K_1 rút gọn theo nồng độ Pr trong hệ $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ [2.12]



Hình 2.25b. Sự phụ thuộc của K_2 rút gọn theo nồng độ Pr trong hệ $(Nd_{1-x}Pr_x)_2Fe_{14}B$ [2.12]

Các giá trị tính toán K_2 tại nhiệt độ phòng được mô tả trên hình 2.25b như một hàm của nồng độ x. Kết quả cho thấy K_2 giảm đơn điệu theo nồng độ Pr. Trong khoảng nhiệt độ tiến hành phép đo sự phụ thuộc của từ độ vào nhiệt độ trên các mẫu bột định hướng từ 77K đến 300K, chúng tôi đã xác định được các giá trị nhiệt độ tái định hướng spin của ba thành phần $x = 0$; 0,1 và 0,3 (bảng 2.7, hình 2.24b). Đối với các thành phần còn lại, như các công trình trước đây đã công bố, nhiệt độ tái định hướng spin ở vào khoảng nhiệt độ dưới 77K. Các giá

trị T_{SR} và hằng số dị hướng K_2 tính toán được cho thấy sự cạnh tranh của dị hướng phân mạng đất hiếm đối với dị hướng của phân mạng sắt giảm đi khi nồng độ Pr tăng lên. Từ một số kết quả đã trình bày ở trên chúng tôi đi tới một số kết luận sau:

1) Sự thay thế của Pr vào hợp phân ban đầu không làm thay đổi đáng kể đến nhiệt độ trật tự từ T_c của hợp chất nhưng lại làm giảm giá trị nhiệt độ tái định hướng spin T_{SR} .

2) Việc thay thế Nd bằng Pr ở nồng độ xung quanh $x = 0,3$ cho thấy dị hướng của vật liệu được tăng lên đáng kể so với hợp phân $Nd_2Fe_{14}B$ ban đầu. Điều này cho thấy hệ vật liệu $(Nd_{1-x}Pr_x)Fe_{14}B$ có triển vọng ứng dụng tốt trong công nghệ chế tạo vật liệu nam châm vĩnh cửu.

2.2.3 Một số tính chất từ của hợp chất MM-Fe-B

Hỗn hợp kim loại đất hiếm misch metal (MM) đã được chế tạo ở Việt nam. Các nam châm đất hiếm loại $SmCo_5$ là $MM(CoCuFe)_5$ đã được chế tạo thành công tại phòng vật lý nhiệt độ thấp với năng lượng từ đạt 6 MGOe [2.13]. Việc chế tạo các nam châm loại 2:14:1 dùng MM đã được chúng tôi rất quan tâm. Để đạt được mục đích đó, việc nghiên cứu các tính chất từ, đặc biệt là dị hướng từ của hệ MM-Fe-B là hết sức cần thiết.

Hỗn hợp kim loại đất hiếm Misch metal (MM) do viện kim loại màu (Bộ Công nghiệp (cũ)) chế tạo đã được tiến hành phân tích tại các phòng thí nghiệm ở trong nước (Khoa hoá trường ĐH Tổng Hợp Hà Nội) và ngoài nước (phòng thí nghiệm hoá trường ĐH Tổng Hợp Asterdam - Hà Lan và phòng thí nghiệm hoá phân tích của giáo sư Nagajaki-Tokyo- Nhật Bản). Các kết quả phân tích khá phù hợp nhau. Dưới đây là giá trị trung bình lấy từ 3 nguồn phân tích trên (còn lại là các nguyên tố 3d khác), các giá trị của hai dòng cuối trong bảng 2.8 tương ứng là giá trị của thành phần đất hiếm theo thứ tự: Ce, La, Nd và Pr.

Mischmetal là một hỗn hợp kim loại đất hiếm, các mẫu đã được chế tạo theo hợp phần sau:

- | | |
|--|--|
| 1- $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ | 7- $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$ |
| 2- $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ | 8- $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{73}\text{B}_7$ |
| 3- $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ | 9- $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{75}\text{Co}_3\text{B}_7$ |
| 4- $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$ | 10- $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{77}\text{Co}_1\text{B}_7$ |
| 5- $\text{MM}_{13}\text{Fe}_{79}\text{B}_8$ | 11- $(\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ |
| 6- $\text{MM}_{17}\text{Fe}_{75}\text{B}_8$ | 12- $(\text{Nd}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2})_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ |

Bảng 2.8. Thành phần các nguyên tố trong MischMetal Việt Nam [2.1]

<i>Tên nguyên tố</i>	<i>%</i>	<i>Ghi Chú</i>
Ce	53	
La	26	
Nd	12	
Pr	4	
Fe	2	
V	1	
Ni	0.5	
Từ Bastnasite	37.9; 39.3; 16.4; 6.4	Theo RIC news
Từ Monazite	49.7; 20.1; 20.4; 6.4	September 1/1972

Ngoài mẫu (1) có thành phần hợp thức 2:14:1, đã chế tạo các loại mẫu có thành phần làm nam châm như thành phần nam châm loại Nd-Fe-B (mẫu 3), nhưng có dư B(2) và thiếu B(4) để xác định độ ổn định pha 2:14:1 trong hệ này. Các mẫu (5, 6) thay đổi thành phần MM để xem xét ảnh hưởng của thành phần đất hiếm lên sự hình thành pha 2:14:1 trong hệ. Các mẫu (7 - 10) tạo ra với mục đích khảo sát ảnh hưởng của lượng nhỏ Co thay thế cho Fe lên các tính chất từ của hệ. Các mẫu (11, 12) là các mẫu “giả” MM tạo ra từ các kim loại sạch. Các mẫu đều được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang trong môi trường khí Argon bảo vệ. Các mẫu sau khi nấu được ủ đồng

nhất tại 800°C trong 200 giờ trong môi trường khí argon sạch. Các nghiên cứu Ronghen và phép đo từ nhiệt cho thấy các mẫu đều là đơn pha trong độ chính xác của phép đo.

* Từ độ

Ở trên nhiệt độ phòng, từ độ của các mẫu đa tinh thể đã được đo như một hàm của nhiệt độ trong từ trường tĩnh $H = 0.05\text{Tesla}$. Đường cong $\sigma(T)$ của một số mẫu đưa ra trong hình (2.26) và (2.27).

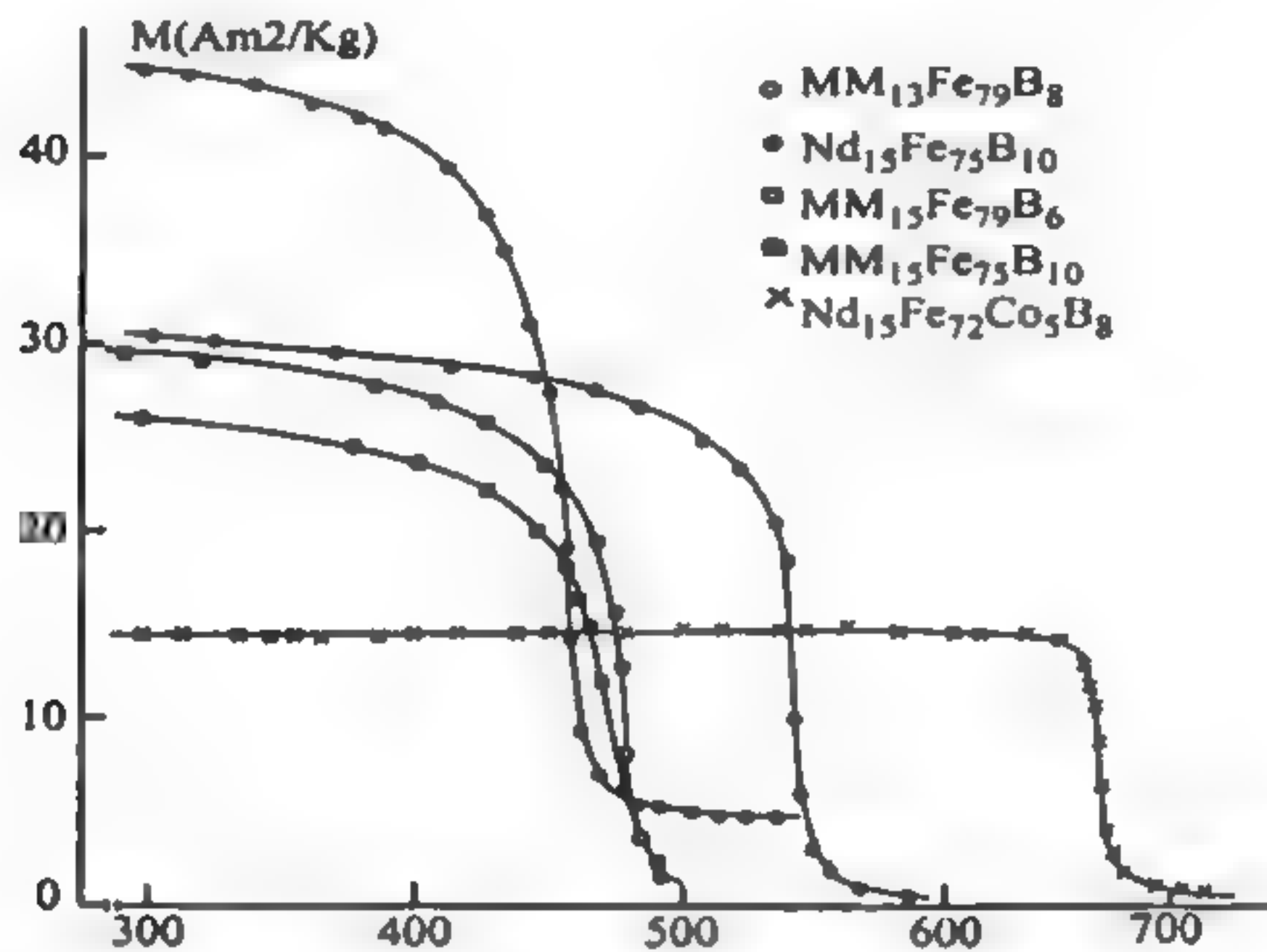
Nhiệt độ Curie của cả hệ được xác định bằng cách vẽ $\sigma^2(T)$ và ngoại suy phần dốc nhất tới giá trị $\sigma^2(T) = 0$ được liệt kê trong bảng 2.9.

Bảng 2.9. T_c và $\mu_0 H_A$ tại 295K của hệ $MM_xFe_yB_z$ [2.1]

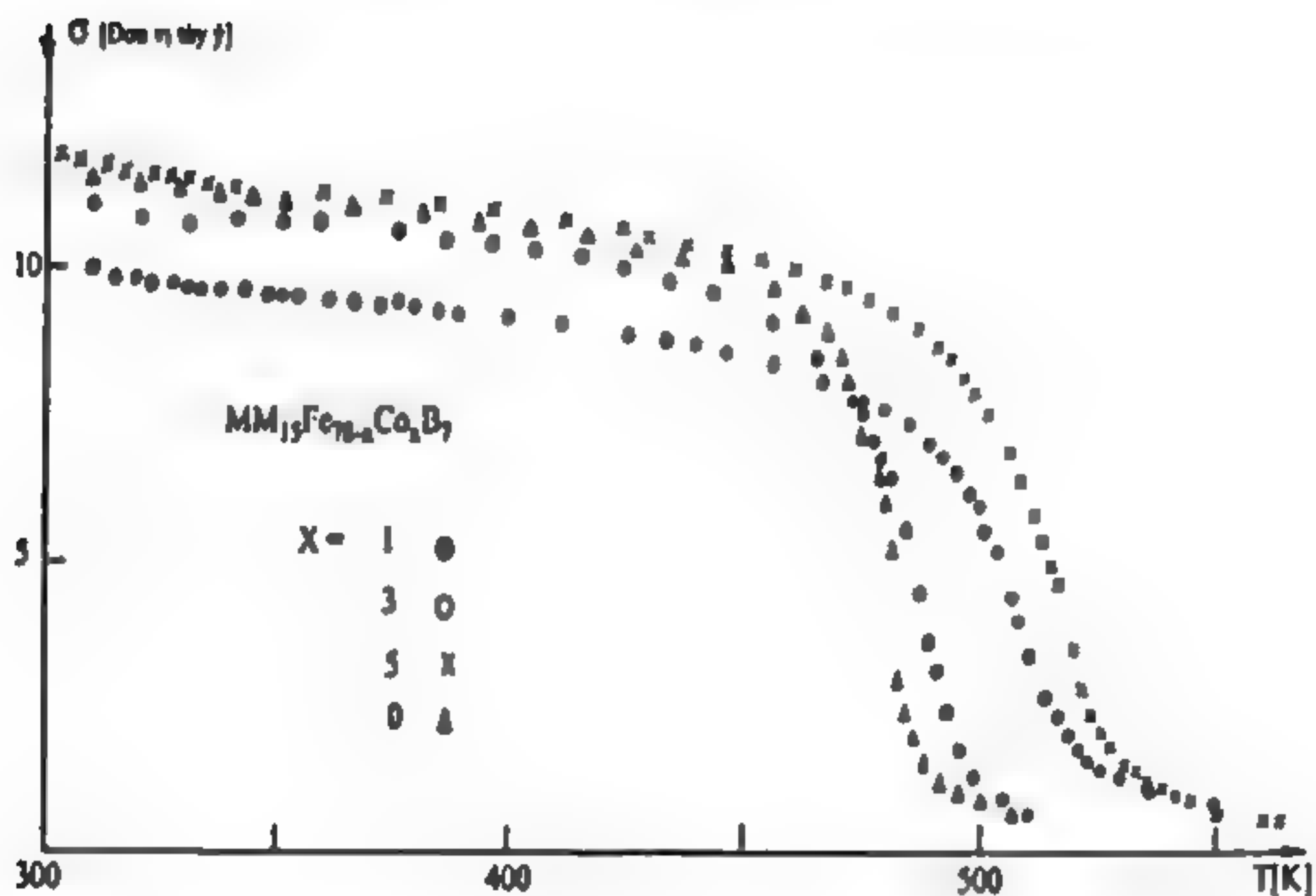
Mẫu / X	Y		$T_c(T)$	$\mu_0 H_A(T)$
(1) 2	14	1	504	3.1 và 4.1
(2) 15	79	6	497	3.6
(3) 15	75	10	499	3.3
(4) 15	77	8	480	3.2
(5) 13	79	8	491	2.9
(6) 17	75	8	497	3.6
(7) $MM_{15}Fe_{78}B_7$			480	-
(8) $MM_{15}Fe_{77}Co_1B_7$			490	-
(9) $MM_{15}Fe_{75}Co_3B_7$			505	-
(10) $MM_{15}Fe_{73}Co_5B_7$			530	-

Nhiệt độ Curie của cả hệ được xác định bằng cách vẽ $\sigma^2(T)$ và ngoại suy phần dốc nhất tới giá trị $\sigma^2(T) = 0$ được liệt kê trong bảng 2.9. Kết quả của phép đo từ độ trong từ trường lên tới 21Tesla, tại 4.2K thực hiện trên mẫu đúc và mẫu bột định hướng (theo phương song song và vuông góc với phương từ trường định hướng mẫu) được đưa ra trong hình 2.28. Phép đo thực hiện trên thiết bị từ trường cao của trường Đại học Tổng Hợp Asterdam [2.14]. Từ kết quả này ta xác

định được mô men từ bão hòa và trường dị hướng $\mu_0 H_A$ của các mẫu $MM_2Fe_{14}B$ và $MM_{15}Fe_{77}B_8$ tại 4.2K (xem bảng 2.10).



Hình 2.26: Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ đo tại $H = 0.05\text{Tesla}$ [2.1]



Hình 2.27. Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ của hệ $MM_{15}Fe_{77-x}Co_xB_7$ [2.1]

Bảng 2.9: T_c và $\mu_0 H_A$ tại 295K của hệ $MM_{15}Fe_{73}B_{12}$ [2.1]

Mẫu / X	Y		$T_c(T)$	$\mu_0 H_A(T)$
(1) 2	14	1	504	3.1 và 4.1
(2) 15	79	6	497	3.6
(3) 15	75	10	499	3.3
(4) 15	77	8	480	3.2
(5) 13	79	8	491	2.9
(6) 17	75	8	497	3.6
(7) $MM_{15}Fe_{78}B_7$			480	-
(8) $MM_{15}Fe_{77}Co_1B_7$			490	-
(9) $MM_{15}Fe_{75}Co_3B_7$			505	-
(10) $MM_{15}Fe_{73}Co_5B_7$			530	-

Bảng 2.10. Mô men từ bão hòa và trường dị hướng $\mu_0 H_A$ tại 4.2K [2.14]

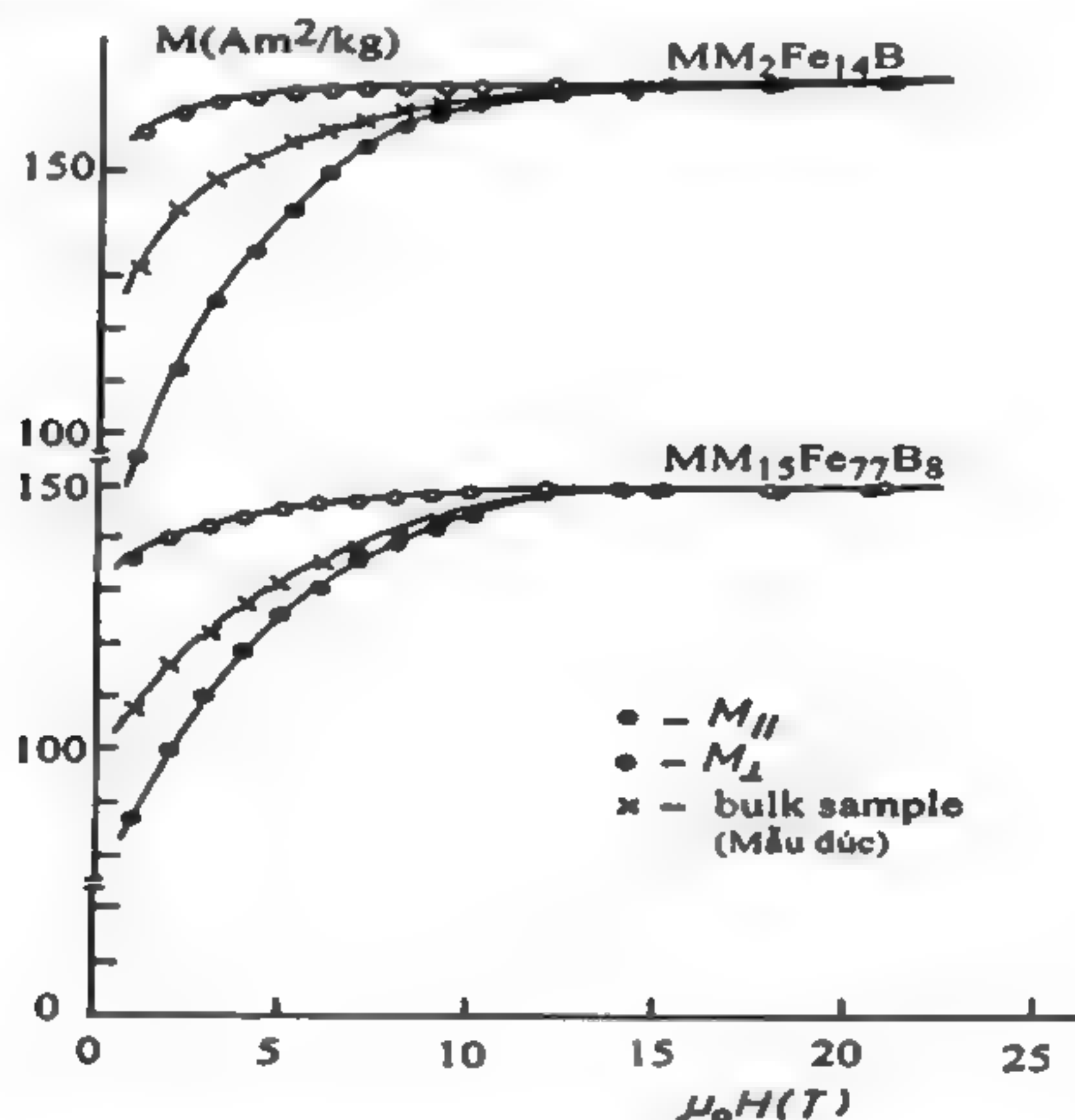
Mẫu	$M_S(A_m^2/kg)$	$\mu_0 H_A(T)$
$MM_2Fe_{14}B$	165	15
$MM_{15}Fe_{77}B_8$	150	15

Trường dị hướng

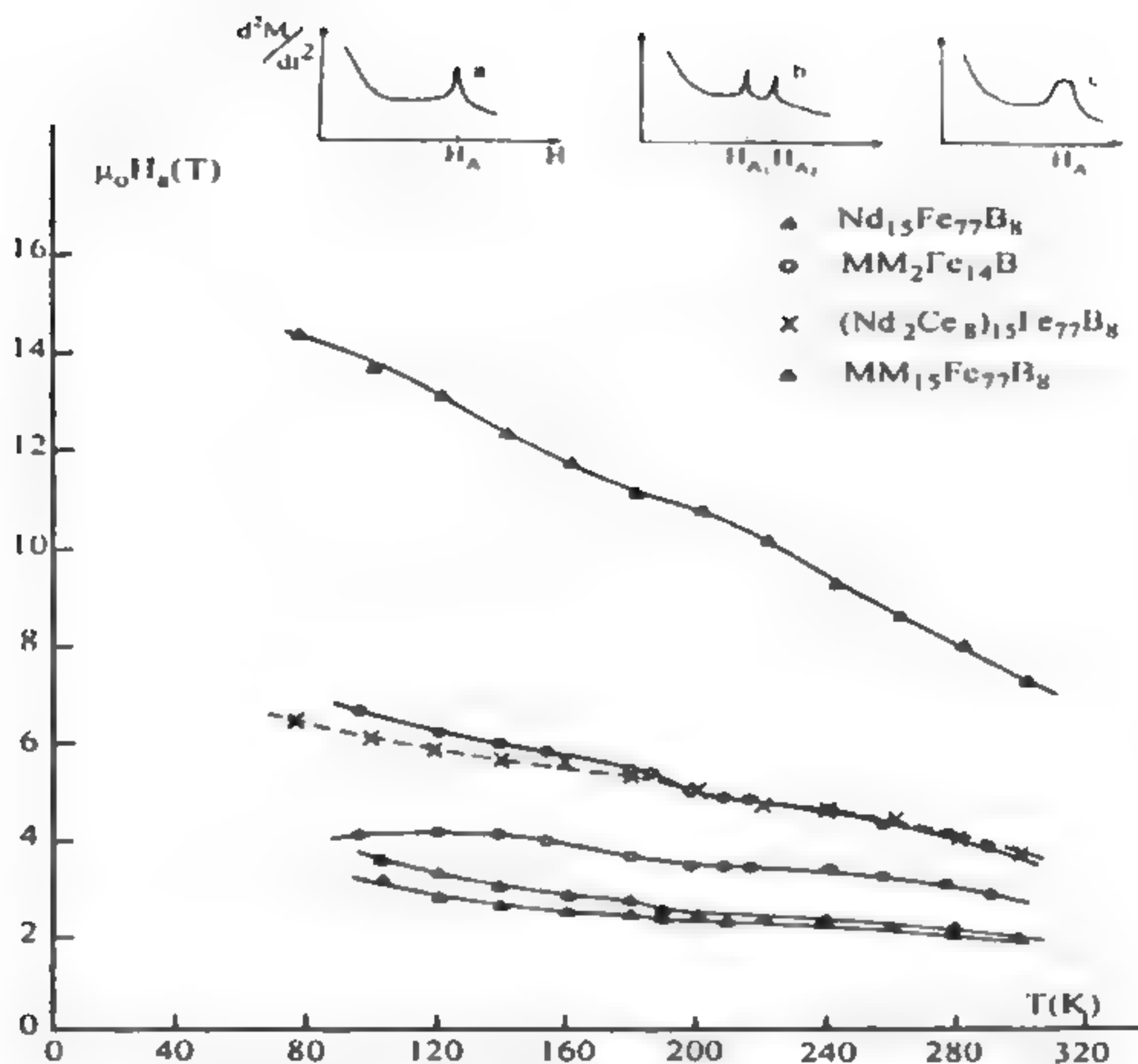
Các giá trị trường dị hướng ($B_A = \mu_0 H_A$) trong dải nhiệt độ từ 77 – 300K được xác định bằng phương pháp trực tiếp sử dụng kỹ thuật đo điểm dị thường (singular point detection : SPD) [2.14]. Giá trị trường dị hướng được suy ra từ đỉnh cực đại trên đường cong d^2M/dr^2 phụ thuộc $B = \mu_0 H$ (xem hình 2.29). Các phép đo SPD được tiến hành trên hệ đo của viện vật lý thực nghiệm thuộc trường Đại học kỹ thuật Viên (Áo), với từ trường xung có giá trị $B_{max} = 28$ Tesla, thời gian kéo dài xung là 5ms. Sự phụ thuộc nhiệt độ của trường dị hướng đưa ra trên hình 2.29. Nhận thấy trường dị hướng của các mẫu giảm theo chiều tăng của nhiệt độ. Mẫu $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ biểu hiện sự giảm của trường dị hướng H_A theo nhiệt độ nhanh hơn mẫu $MM_{15}Fe_{77}B_8$. Với mẫu $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ tại khoảng 80K có giá trị trường dị hướng B_A là 14 Tesla lên tới 300K chỉ còn là 8 Tesla (giảm tới 43%), trong khi đó

mẫu $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ tại khoảng 80K có giá trị trường dị hướng B_A là 3.5 Tesla lên tới 300K còn là 2 Tesla (giảm cỡ 35%). Các mẫu $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ và $(\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ cho ta một đường cong sự phụ thuộc B_A vào nhiệt độ duy nhất, trong khi đó các mẫu MM (loại 2:14:1 và 15:77:8) có hai đường cong khác nhau ứng với chỉ một mẫu. Các mẫu $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ cho thấy, ứng với một nhiệt độ xác định, đường cong d^2M/dt phụ thuộc từ trường có hai cực đại tách biệt hoặc một cực đại rộng (hình 2.29).

Ngoài ra, các kết quả đo sự phụ thuộc nhiệt độ của trường dị hướng trên mẫu $(\text{Nd}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2})_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ cho thấy trường dị hướng giảm theo chiều tăng của nhiệt độ. Với mẫu này cũng chỉ có một đường cong sự phụ thuộc của trường dị hướng B_A vào nhiệt độ, tức là ứng với một nhiệt độ xác định chỉ có một giá trị duy nhất của trường dị hướng. Các giá trị trường dị hướng tại nhiệt độ phòng của các mẫu được liệt kê trong bảng 2.9.



Hình 2.28. Đường cong từ độ của mẫu bột định hướng tại 4.2K [2.14]



Hình 2.29. Trường dị hướng phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu MM-Fe-B [2.14]

Hệ số từ hoá vi phân (χ_{ac})

Hệ số từ hoá vi phân phụ thuộc nhiệt độ $\chi_{ac}(T)$ được đo trong khoảng nhiệt độ từ 4,2K đến 300K trên mẫu $MM_2Fe_{14}B$ và $Nd_2Fe_{14}B$ để so sánh. Kết quả đưa ra trên hình 2.9 cho thấy với mẫu $MM_2Fe_{14}B$ đường cong $\chi_{ac}(T)$ có một cực đại rộng xuất hiện ở khoảng nhiệt độ 20K, so sánh với mẫu $Nd_2Fe_{14}B$ có thể cho rằng đây là biểu hiện của hiện tượng tái định hướng spin xảy ra trong mẫu tại khoảng nhiệt độ đó.

Phân tích kết quả và thảo luận [2.1, 2.14]

* Nhiệt độ Curie

Từ bảng 2.9 ta nhận thấy, trong khoảng biến đổi của thành phần nguyên tố B (từ 6 đến 10% nguyên tử) và của mischmetal (từ 13 đến 17 % nguyên tử) như đã khảo sát, các mẫu đều biểu hiện tính chất của

một pha chính 2 : 14 : 1 (nhiệt độ Curie của chúng ít thay đổi và có giá trị vào cỡ giá trị của pha 2 : 14 : 1 là 504K). Nhiệt độ Curie của hệ 2 : 14 : 1 chủ yếu được xác định bởi tương tác Fe-Fe. Tương tác R-Fe có đóng góp vào nhiệt độ Curie của hợp chất nhưng yếu hơn nhiều. Trong thành phần của tổng đất hiếm Mischmetal, Ce và La chiếm tới 80% trọng lượng nguyên tử và là các ion không từ tính. Số cặp tương tác R-Fe do đó giảm đi rất nhiều làm cho nhiệt độ Curie của hệ MMFeB giảm mạnh (giảm gần 100K so với $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$).

Trường hợp khi thay 5% trọng lượng nguyên tử Co vào Fe trong mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ làm cho nhiệt độ Curie của hệ tăng 50K so với mẫu không pha Co là do xuất hiện thêm tương tác Co-Co mạnh hơn tương tác Fe-Fe (nhiệt độ Curie của kim loại Co cao hơn của Fe), kết quả làm cho tương tác sắt từ trong hệ tăng lên.

*** Mô men từ bão hoà (M_s)**

Các giá trị $M(B)$ đo theo hai phương song song (M) và vuông góc (M_\perp) với phương từ trường định hướng mẫu được chuẩn lại thông qua các giá trị bão hoà trên đường cong của mẫu đúc. Tại nhiệt độ thấp, giá trị mô men từ bão hoà của mẫu chủ yếu là do đóng góp của phân mạng Fe. Giá trị mô men từ bão hoà $M_s = 165 \text{ Am}^2/\text{Kg}$ của $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tại 4,2K là lớn, thấp hơn của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($180 \text{ Am}^2/\text{Kg}$) nhưng lại cao hơn của $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($157 \text{ Am}^2/\text{Kg}$) [2.14].

*** Trường dị hướng và hiện tượng tái định hướng Spin**

Trường dị hướng tại 4.2K của $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ là 15 Tesla đây là một giá trị đáng kể so với các giá trị thu được đối với $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (32 Tesla), $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (29 Tesla) và $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (5-6 Tesla) ở cùng một nhiệt độ. Hiện tượng xuất hiện hai cực đại riêng biệt trong $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và một cực đại rộng trong khoảng nhiệt độ 200-300K, rồi xuống nhiệt độ thấp hơn lại xuất hiện hai cực đại riêng biệt trong trường hợp $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ chắc chắn phải liên quan đến hai phương từ hoá khó của các pha đơn trục. Lưu ý rằng với các hợp phần khác nhau của hệ Nd-Fe-B bao giờ cũng chỉ xuất hiện một đỉnh cực đại duy nhất trên đường cong d^2M/dT^2 phụ thuộc từ trường ứng với từng nhiệt độ xác định, tức là chỉ có một

gia trị trường dị hướng B_A tại nhiệt độ đo của các hạt $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Mặt khác, trong các mẫu gia MM được tạo ra từ vật liệu sạch để so sánh như $(\text{Nd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8})_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $(\text{Nd}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{La}_{0.2})_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ cũng chỉ cho một giá trị trường dị hướng B_A xác định, như đã thấy chỉ có một đường cong μ/H_A phụ thuộc nhiệt độ ứng với một mẫu trên hình 2.29. Các mẫu tạo ra để so sánh ở trên chỉ chứa thêm Ce, La là các đất hiếm có trong thành phần của MM, nhưng là các ion không từ tính. Như vậy chỉ còn vắng mặt Pr (thành phần đất hiếm có trong MM) là ion có từ tính và $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ lại có dị hướng đơn trục trong toàn dải nhiệt độ. Như vậy hiện tượng đặc biệt, với hai giá trị H_A tại một nhiệt độ trong một mẫu vừa nêu trên phải liên quan đến sự có mặt của 4% Pr trong hợp phần của hỗn hợp đất hiếm (MM).

Cực đại nhọn trên đường cong $\chi_{ac}(T)$ của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ tại khoảng 130K là biểu hiện của hiện tượng tái định hướng spin, hiện tượng mô men từ rời khỏi trục c một góc 25° . Trong khi đó, $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ lại cho thấy một cực đại rộng xuất hiện ở 20K. Như đã nêu ở trên, các hợp chất $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Ce}, \text{La}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Sm}$) không xuất hiện hiện tượng tái định hướng spin. Như vậy trong thành phần đất hiếm của misch metal chỉ còn có Nd là đất hiếm có hiện tượng tái định hướng spin trong pha 2 : 14 : 1. Rõ ràng cực đại rộng trên đường cong $\chi_{ac}(T)$ liên quan đến hiện tượng tái định hướng spin là do 12% Nd có trong MM gây ra. Mặt khác, việc thay thế Nd một phần bằng Pr trong hệ $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_{2x}\text{Fe}_{14}\text{B}$ làm giảm nhanh nhiệt độ tái định hướng spin của hệ xuống dưới 50K với hợp phần tương tự tỉ lệ của Pr và Nd trong MM. Sự nhòe ra của đỉnh cực đại đó có thể liên quan đến sự thay đổi của không gian bao quanh các vị trí đất hiếm, trong MM số phối vị từ tính giảm nhiều do chứa tới 80% các ion đất hiếm (R) không từ.

Đối với ứng dụng kỹ thuật, trường dị hướng tại nhiệt độ phòng đặc biệt được quan tâm. Tại nhiệt độ phòng, trường dị hướng của hợp chất $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ vào khoảng 7,3 – 7,6 Tesla chỉ phụ thuộc rất ít vào thành phần. Đối với hệ MM-Fe-B, ta lại thấy sự sai khác nhiều của trường dị hướng theo thành phần, ví dụ với $\text{MM}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có B_A là 3.1

và 4.1 Tesla, trong khi đó $\text{MM}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ lại chỉ là 3.2 Tesla tại nhiệt độ phòng (xem thêm bảng 2.9).

Các kết quả ở trên cho ta một nhận xét khái quát, hệ MM-Fe-B là một hệ phức tạp. Những nội dung rút ra từ các kết quả trên là :

- Với hỗn hợp kim loại mischmetal tạo được pha 2 : 14 : 1,
- Nhiệt độ Curie của hệ MM-Fe-B giảm cỡ 15% so với hệ Nd-Fe-B. Việc thay thế một lượng nhỏ coban (5%) có thể nâng nhiệt độ Curie của mẫu ngang với giá trị T_c của hệ Nd-Fe-B.
- Trường dị hướng $\mu_0 H_A$ ở nhiệt độ phòng chỉ bằng 50% trường dị hướng của hệ Nd-Fe-B. Tuy nhiên giá trị trường dị hướng thấp nhất của hệ MM-Fe-B (2.2T) vẫn còn cao hơn trường dị hướng của pherit Bary ($\mu_0 H_A = 1.65\text{T}$).
- Mô men từ bão hoà của MM-Fe-B lớn đáng kể, không kém nhiều so với hệ Nd-Fe-B.

Từ đó, ta có thể thấy, việc chế tạo các nam châm chất lượng khá cao, giá thành hạ (có thể hạ hơn cả các nam châm pherit bary) trên cơ sở hợp chất MM-Fe-B là hiện thực. Gần đây, những kết quả bước đầu trên hợp chất MM-Fe-B chế tạo bằng phương pháp làm lạnh nhanh đạt giá trị $(BH)_{\max} = 8\text{MGOe}$ [2.15].

2.2.4 Ảnh hưởng của Zr lên hợp chất $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$

Một qui trình công nghệ mới để sản xuất nam châm đất hiếm bột siêu kết loại Nd-Fe-B đã được áp dụng làm giảm đáng kể thời gian nghiền thô và nhanh chóng đạt được độ hạt nhỏ cần thiết. Quá trình này như đã biết, lại làm giảm trường dị hướng của vật liệu do các bột hydro hoá có trường dị hướng thấp. Tuy nhiên, đã có nhiều báo cáo cho thấy khi thay thế một lượng nhỏ các kim loại như Ga, Hf, Al, Zr... vào trong hợp chất có thể hồi phục lại tính dị hướng của bột sau khi hydro hoá [2.16]. Các nghiên cứu đó cho rằng vai trò của các nguyên tố kim loại thay vào làm giảm mức độ gồ ghề tại bề mặt các hạt do quá trình nghiền gây nên và như vậy làm phục hồi tính dị hướng cao của các hạt bột. Trong các nguyên tố thay thế, Zr cho thấy hiệu quả

phục hồi tính dị hướng tốt hơn, do vậy chúng tôi đã lựa chọn Zr thay thế một phần cho Fe.

Dễ có thể áp dụng qui trình công nghệ mới bằng phương pháp hấp thụ hydro, trước hết chúng tôi tiến hành khảo sát ảnh hưởng của Zr lên dị hướng từ và các tính chất từ khác của hệ vật liệu $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ với $x = 0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5$ [2.17]. Hệ vật liệu này được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang trong môi trường khí Ar bảo vệ. Vật liệu nấu xong được đưa vào buồng hydro hoá với áp suất khí hydro sạch là 2 at tại nhiệt độ phòng trong thời gian 2 giờ. Cấu trúc tinh thể và các thông số mạng của các mẫu trước và sau khi hydro hoá được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Ngoài ra, phương pháp nhiễu xạ tia X thực hiện trên các mẫu bột định hướng tại nhiệt độ phòng đã được sử dụng để xác định phương dễ từ hoá của các mẫu.

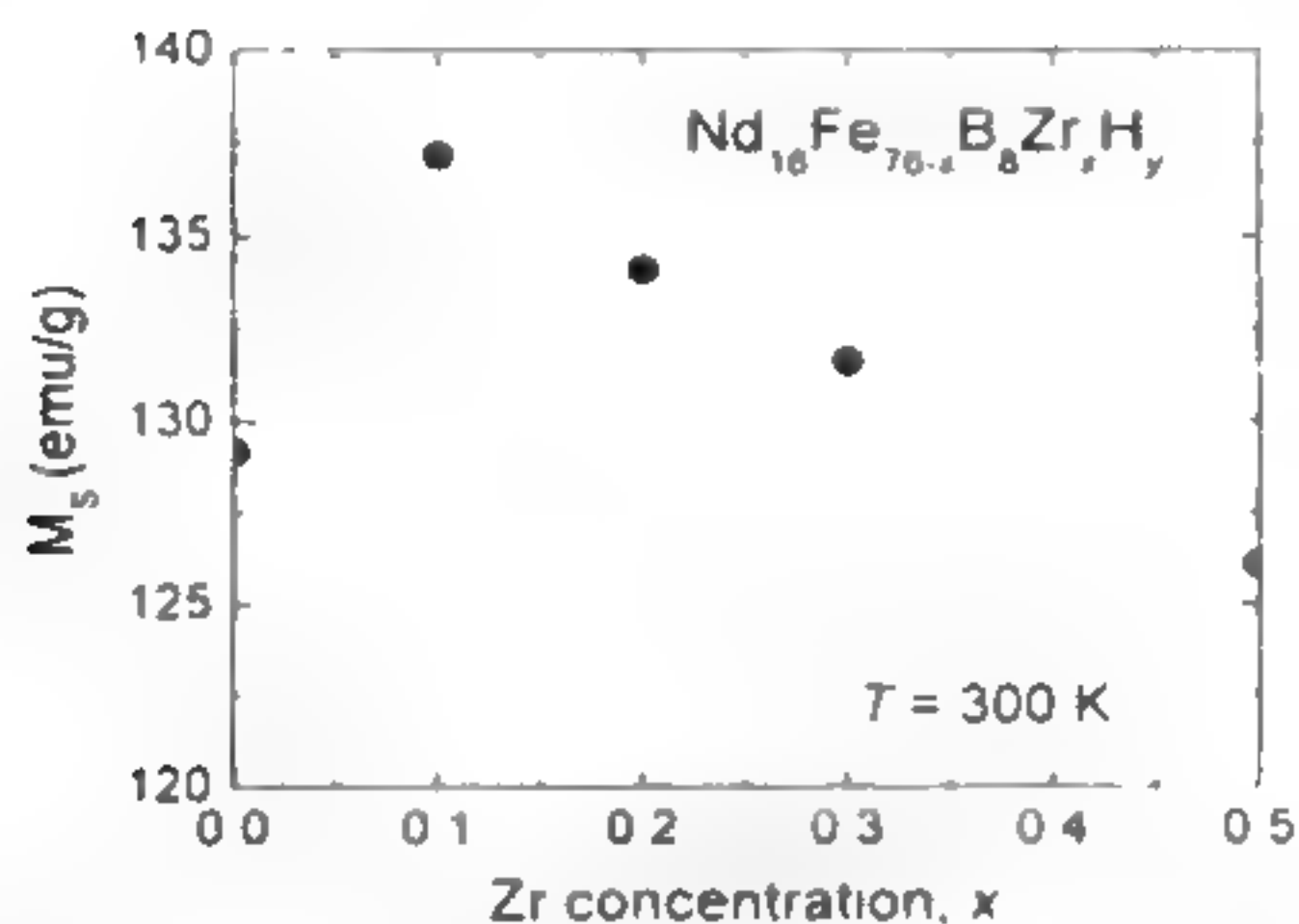
Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ được xác định bằng từ kế kéo dặt trong từ trường 1KOe từ 77K lên tới 800K. Nhiệt độ Curie T_c của các mẫu được xác định từ đường cong M^2 theo nhiệt độ và ngoại suy về giá trị $M^2 = 0$.

Đường cong từ nhiệt đo trên các mẫu bột định hướng theo phương song song và vuông góc với phương định hướng của mẫu đã được thực hiện trong từ trường 1KOe từ 77K lên đến 300K. Nhiệt độ tái định hướng spin T_{sr} được xác định từ bước nhảy trên đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ theo phương song song với phương định hướng của mẫu. Góc giữa mômen từ và trục c của vật liệu tại 77K được xác định trên cơ sở sự phụ thuộc của cả hai thành phần từ độ theo phương song song và vuông góc vào góc giữa phương định hướng của mẫu bột và phương của từ trường ngoài đặt vào mẫu. Các phép đo được thực hiện tại từ trường có độ lớn là 8,5kOe để đảm bảo các mẫu ở trạng thái đơn đômen. Mômen từ bão hoà M_s của các mẫu được xác định trên các mẫu bột rời có kích thước hạt nhỏ hơn $30\mu\text{m}$ trong từ trường xung tới 3,5T tại nhiệt độ phòng. Các mẫu bột định hướng cũng được đo trên cùng hệ từ kế dùng từ trường xung theo hai phương song song và vuông góc với phương định hướng của mẫu tại

77K và 300K để xác định đường cong từ độ phụ thuộc từ trường. Các kết quả thu được dùng để xác định hằng số dị hướng K_1 của tất cả các mẫu tại 300K sử dụng phương pháp Sucksmith-Thompson. Từ kết quả đo nhiễu xạ tia X của tất cả các mẫu hệ $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ và các mẫu hydro hoá của chúng cho thấy, tất cả các mẫu có cấu trúc tứ giác xếp chặt loại $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Các kết quả về hằng số mạng và thể tích ô nguyên tố được đưa ra trong bảng 2.11. Từ các kết quả trong bảng, trong mức độ chính xác của phép đo, không có sự thay đổi hằng số mạng theo nồng độ Zr thay vào. So sánh hai hệ mẫu trước và sau khi hydro hoá ta thấy hằng số mạng a tăng sau khi hydro hoá ($8,811\text{\AA}^\circ$ so với $8,797\text{\AA}^\circ$) trong khi hằng số mạng c hầu như không đổi. Kết quả đo nhiễu xạ tia X trên các mẫu bột định hướng cho thấy rằng tất cả các mẫu đã khảo sát đều là vật liệu có dị hướng đơn trục c tại nhiệt độ phòng. Các kết quả về T_c và T_{SR} của hệ $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ và $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8\text{H}_y$ được liệt kê trong bảng 2.11 dưới đây. Các kết quả trong bảng 2.11 cho thấy giá trị T_c và T_{SR} của hệ $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ thay đổi không nhiều giữa các mẫu có các nồng độ Zr nhỏ khác nhau và $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$. Kết quả này cho thấy với Zr là một vật liệu không từ khi thay vào $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ với nồng độ thấp (từ 0 tới 0,5) không có ảnh hưởng đáng kể tới phân mạng Fe và Nd. Mặt khác, theo kết quả của T_c và T_{SR} của hệ $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8\text{H}_y$ cho thấy các nguyên tử hydro điền kẽ vào trong mạng tinh thể đã làm tăng nhiệt độ Curie và làm giảm nhiệt độ tái định hướng spin. Nhiệt độ Curie tăng là do các nguyên tử hydro điền kẽ vào mạng làm giãn mạng (tăng a) dẫn đến tăng số điện tử định xứ $3d$ trong vùng $3d$ rất hẹp đồng thời làm tăng cường mômen từ [2.17].

Nhiệt độ tái định hướng spin giảm là do hydro điền kẽ vào mạng làm tăng tham số trường tinh thể bậc bốn B_4^0 tương ứng với sự tăng của hằng số dị hướng K_2 [2.17]. Cấu trúc góc của hệ $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ được xác định tại 77K, với góc θ hợp bởi véc tơ mômen từ và trục c , thay đổi theo nồng độ Zr (từ $\theta=12,5^\circ$ với $x=0$ tới $\theta=7,5^\circ$ với $x=0,5$).



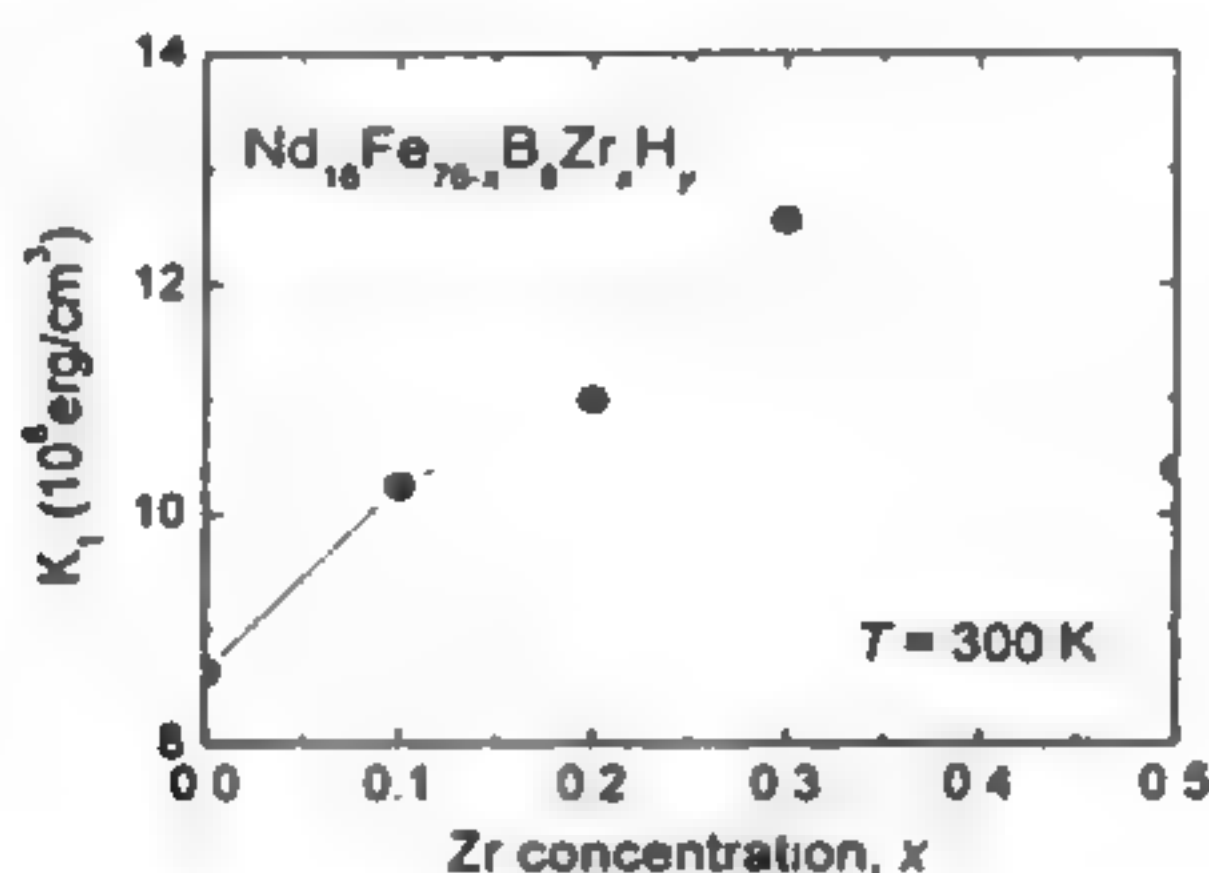
Hình 2.30. Sự phụ thuộc của M_s vào nồng độ Zr trong hệ $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8H_y$ tại 300K [2.18]

Bảng 2.11: Các thông số từ và tinh thể của hệ $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8$ và $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8H_y$ [2.18]

Hợp chất	hằng số mạng			Các thông số từ			
	a (Å)	c (Å)	V (Å) ³	T_c (K)	T_{SR} (K)	$M_s(300K)$ (Am ² /kg)	$K_1(300K)$ (10 ⁶ erg/cm ³)
$Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB$							
x = 0	8,8	12,2	0,94	586	125	173,48	21
0,1	8,8	12,2	0,94	590	135	173,48	19
0,2	8,8	12,2	0,94	588	133	173,48	18
0,3	8,8	12,2	0,94	588	121	173,48	18
0,5	8,8	12,2	0,94	585	125	173,48	18
$Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8$ (đã hydro hoá)							
x = 0	8,81	12,19	0,947	640	110	129,17	8,63
0,1	8,81	12,2	0,947	650	118	137,20	10,25
0,2	8,81	12,2	0,947	644	120	134,11	11,00
0,3	8,81	12,2	0,947	641	100	131,64	12,56
0,5	8,81	12,2	0,947	620	112	126,08	10,38

Giá trị mômen từ bão hoà M_s của hệ $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8H_y$ tại 300K được đưa ra trong hình 2.30 cho thấy M_s lúc đầu tăng và đạt giá trị cực đại tại nồng độ $x = 0,1$ sau đó giảm một cách tuyến tính khi nồng độ Zr tăng. Các giá trị hằng số dị hướng K_1 của hệ $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8H_y$ xác định được tại nhiệt độ phòng được đưa ra trong hình 2.31. Giá trị K_1 lúc đầu tăng theo nồng độ Zr tăng và đạt giá trị lớn nhất là $12,56.10^6 \text{erg/cm}^3$ tại $x = 0,3$.

Từ các kết quả đã đề cập tới ở trên cho thấy Zr thay vào không chỉ làm ảnh hưởng tới kích thước hạt trong quá trình nghiền mà còn làm thay đổi cả dị hướng từ ban đầu của hệ hợp chất hydro hoá $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8H_y$.



Hình 2.31. Sự phụ thuộc của K_1 vào nồng độ Zr trong hệ $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8H_y$ tại 300K [2.18]

2.3 Cấu trúc và tính chất từ của băng Nd-Fe-B chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh

Các màng mỏng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ thường có độ dày trong khoảng 1 μm . Vì vậy, để nhằm mục đích ứng dụng trong trong nghệ vi cơ mà ở đó cần sử dụng các màng từ cứng có chiều dày cỡ 10 μm và các động cơ siêu nhỏ, chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo băng từ cứng Nd-Fe-B bằng phương pháp nguội nhanh với các kết quả nghiên cứu được trình bày trong phần này. Co và Ga là hai nguyên tố được pha vào thành phần của hợp kim có khả năng cải thiện đáng kể tính chất của nam châm Nd-Fe-B [2.19][2.20]. Vì vậy trong nghiên cứu này, hợp kim được lựa chọn để nghiên cứu có thành phần $Nd_{12}Fe_{71.4-x}Co_{10}B_{6.6}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 1$).

Các chế độ công nghệ chế tạo băng nguội nhanh:

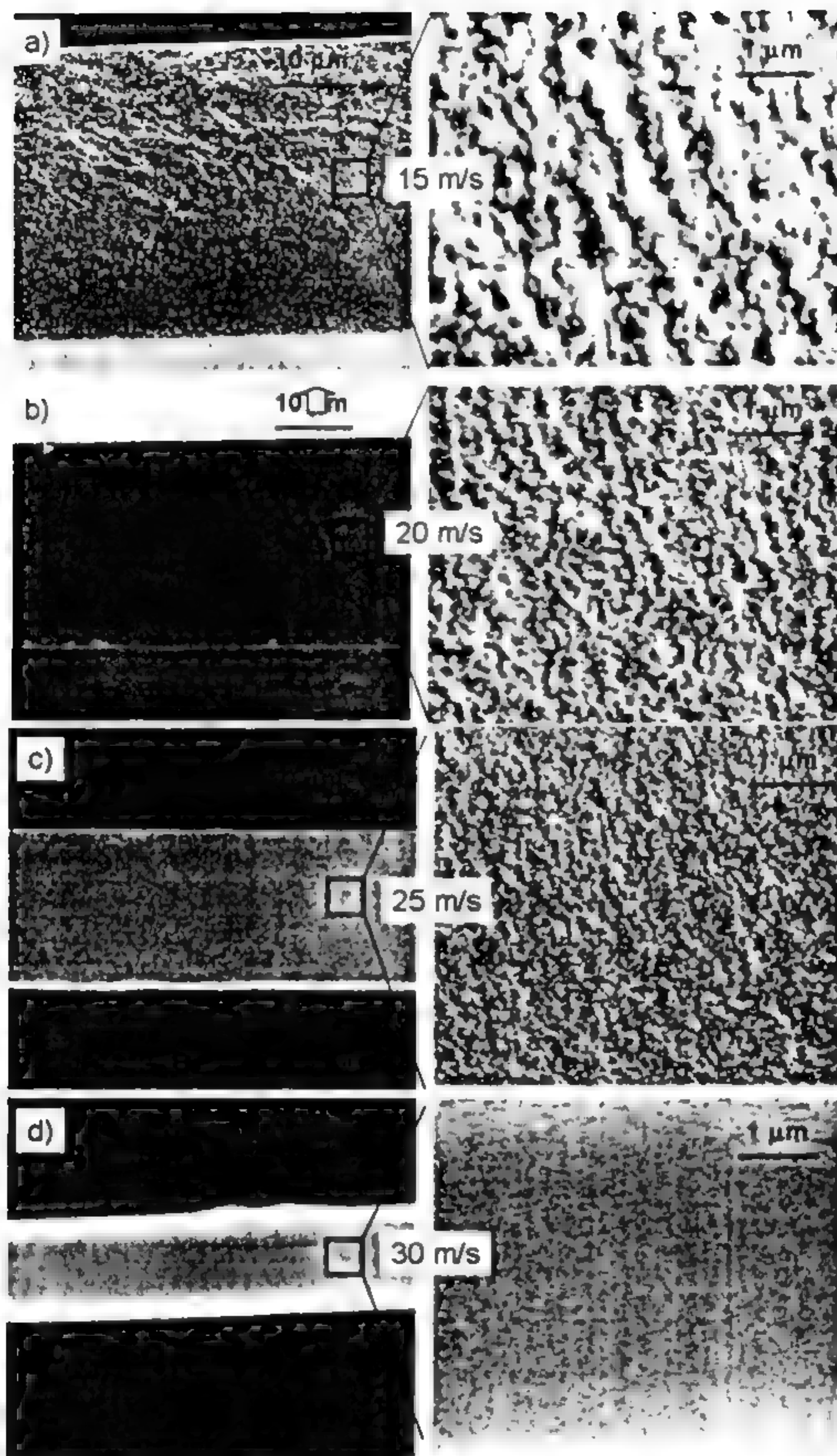
- + Chân không cơ sở : 10^{-6} Torr
- + Khối lượng mẫu: 10 g/mẻ
- + Áp suất khí đẩy : 1,5 atm
- + Nhiệt độ phun : 1350°C
- + Tốc độ quay của trống đồng (v) từ 15 m/s đến 30 m/s

Vòi phun được chế tạo bằng ống thạch anh đường kính $\phi 10\text{mm}$ và miệng phun có hình dạng chữ nhật kích thước $3\text{ mm} \times 0,3\text{ mm}$.

2.3.1. Ảnh hưởng của tốc độ nguội (đặc trưng bởi tốc độ quay v của trống đồng) đến cấu trúc và tính chất từ của băng nguội nhanh

Theo giản đồ 3 nguyên của hợp kim Nd-Fe-B, pha 2:14:1 được hình thành theo đường phản ứng bao tinh từ pha lỏng với pha Fe. Do vậy khi pha 2:14:1 hình thành, nó bao quanh pha Fe và cản trở phản ứng bao tinh tiếp tục xảy ra. Kết quả là, pha Fe (có tính chất từ mềm) luôn tồn tại trong hợp kim Nd-Fe-B đúc và làm giảm tính chất từ của nam châm. Do vậy, mục tiêu giảm lượng pha Fe trong hợp kim để nâng cao tính chất từ là rất cần thiết. Phương pháp nguội nhanh là một trong những phương pháp thường được sử dụng để chế tạo hỗn hợp bao tinh này mà có thể giảm được lượng pha từ mềm. Đã có rất nhiều nghiên cứu nhằm cải thiện tính chất từ của hợp kim Nd-Fe-B bằng phương pháp nguội nhanh. Tuy nhiên, cho đến nay vẫn chưa có được kết quả nghiên cứu một cách hệ thống về mối liên hệ giữa tốc độ nguội, thành phần, vi cấu trúc và tính chất từ của hợp kim nguội nhanh Nd-Fe-B mà nguyên nhân chủ yếu là rất khó có thể đạt được tốc độ nguội để đạt được độ đồng nhất của cấu trúc.

Trong phần này, sự ảnh hưởng của tốc độ nguội đến cấu trúc và tính chất từ của hợp kim có thành phần $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{70,8}\text{Co}_{10}\text{B}_{6,6}\text{Ga}_{0,6}$ được nghiên cứu. Tốc độ v được thay đổi trong khoảng từ 15 m/s đến 30 m/s.

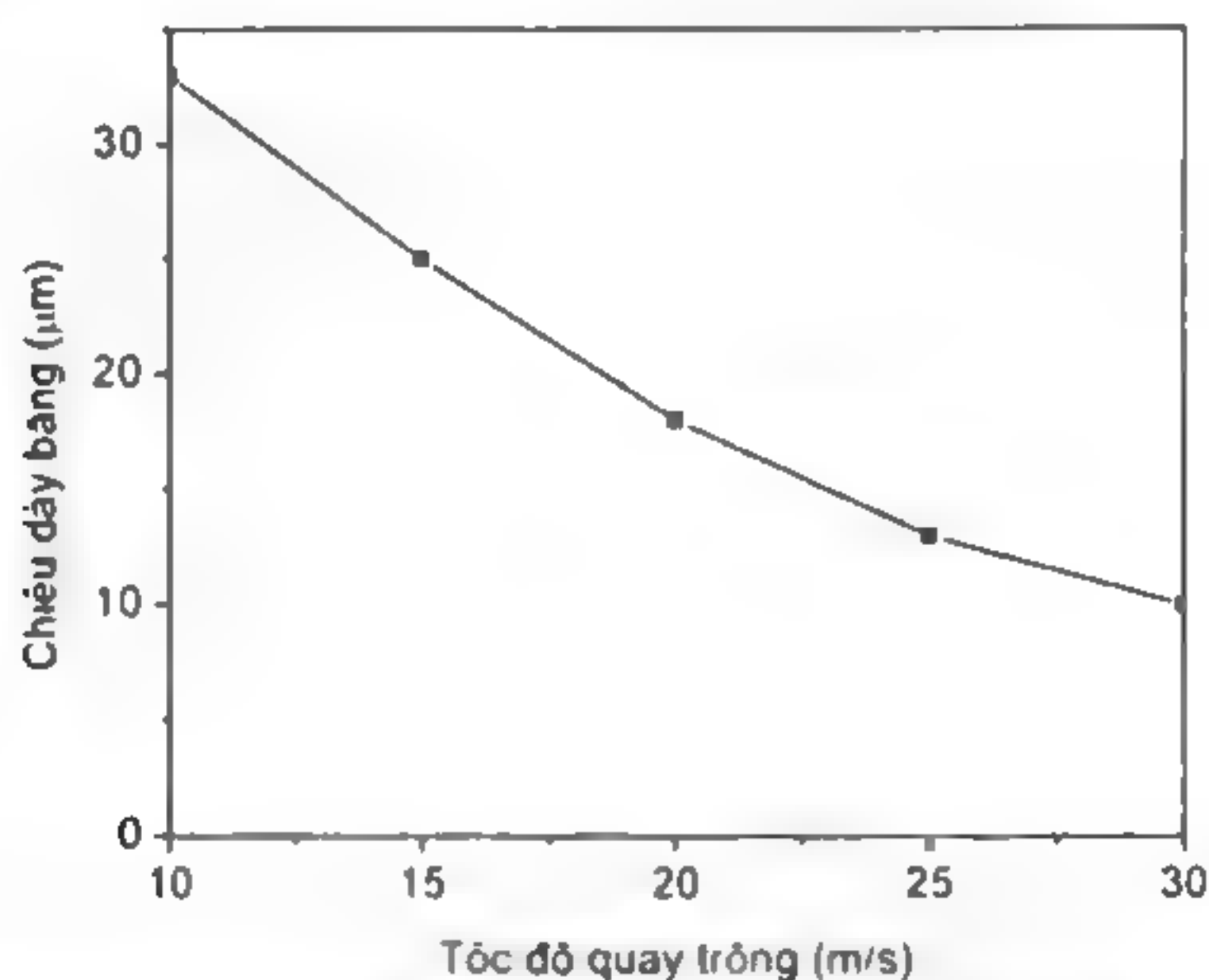


Hình 2.32. Ảnh SEM bề mặt gãy của các mẫu bê tông được chế tạo với các tốc độ quay khác nhau của trống đồng (a) 15 m/s; (b) 20 m/s; (c) 25 m/s; (d) 30 m/s [2.19]

* Vi cấu trúc

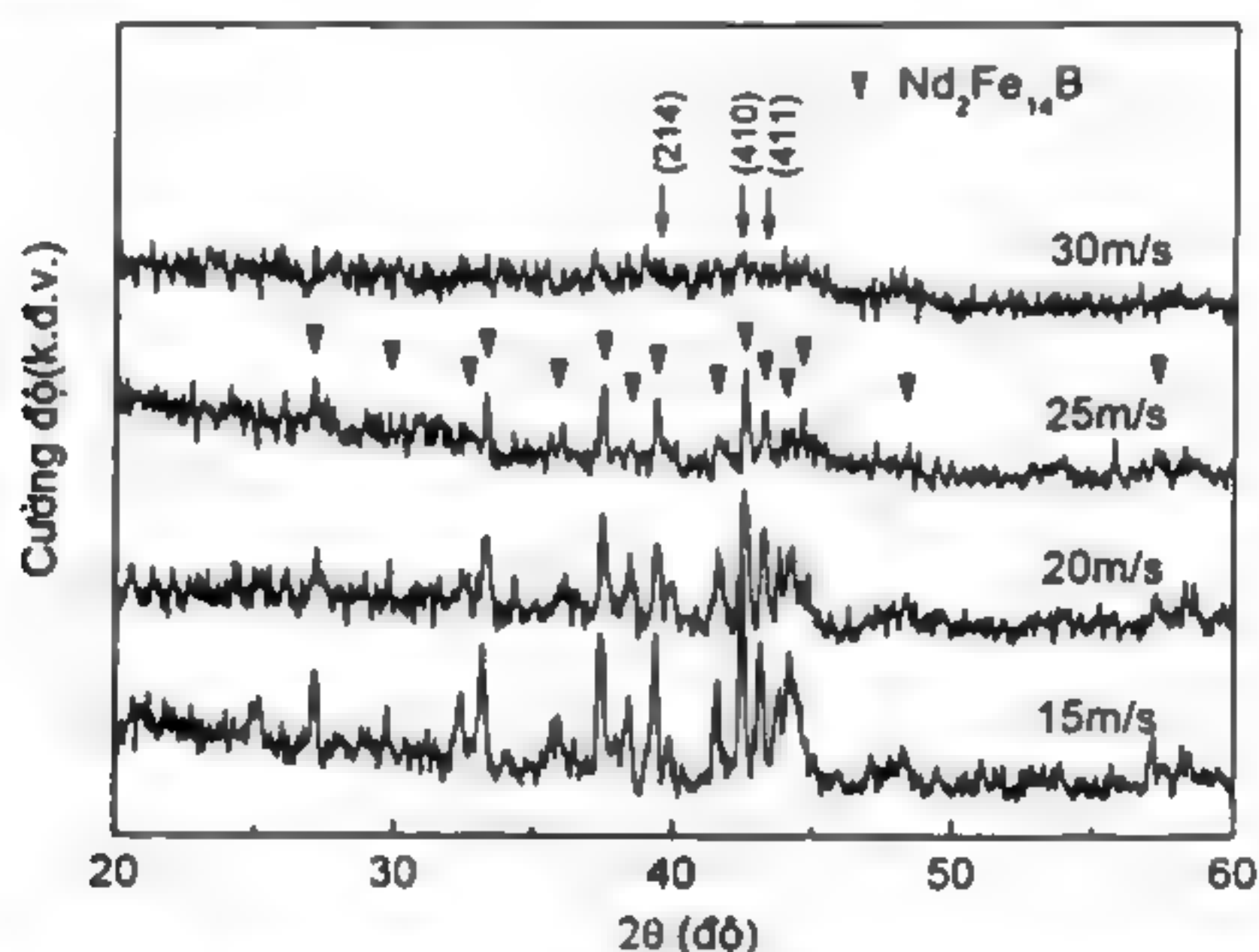
Hình 2.32 trình bày ảnh SEM bề mặt gãy của các mẫu băng được chế tạo với tốc độ quay khác nhau của trống đồng: (a)-15 m/s; (b) - 20m/s; (c) - 25 m/s; (d) - 30 m/s. Mặt bên dưới (đánh dấu mũi tên ↑) là mặt tiếp xúc với trống đồng và bên trên là mặt tự do. Các hình vẽ bên phải của mỗi hình a, b, c, d tương ứng là ảnh phóng to tại điểm giữa của các mẫu băng.

Quan sát các ảnh trên hình 2.32 cho thấy rằng chiều dày d của các mẫu băng giảm từ khoảng 33 μm đến 10 μm khi v tăng từ 15 m/s đến 30 m/s (trình bày chi tiết trên hình 2.33). Đồng thời, các ảnh phóng to cho thấy độ nhấp nhô bề mặt gãy giảm mạnh khi v tăng, có nghĩa là kích thước hạt giảm. Đối với mẫu $v = 15$ m/s (hình 2.32.a), độ không đồng nhất kích thước hạt tinh thể theo chiều dày mẫu thể hiện rõ nét. Vùng gần bề mặt tiếp xúc với trống đồng, các hạt tinh thể nhỏ và tăng dần theo chiều dày mẫu. Khi tăng tốc độ quay của trống lên các giá trị $v = 20$ và 25 m/s, kích thước hạt tinh thể ở các mẫu khá đồng nhất theo chiều dày băng (hình 2.32.b và c). Với mẫu $v = 30$ m/s, không quan sát thấy cấu trúc tinh thể trên bề mặt gãy do băng có cấu trúc vô định hình. Điều này được khẳng định bằng giản đồ XRD trên hình 2.34.



Hình 2.33. Sự phụ thuộc của chiều dày băng nguội nhanh vào tốc độ quay của trống đồng [2.19]

Giản đồ XRD của các mẫu được phun ở tốc độ v khác nhau được trình bày trên hình 2.34 (mẫu bột). Với $v \leq 25$ m/s, cường độ các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 thể hiện rõ nét, và càng rõ nét hơn đối với mẫu $v = 15$ m/s. Điều đó thể hiện rằng cấu trúc tinh thể trong mẫu bao gồm chủ yếu pha 2:14:1. Tuy nhiên, trong khoảng góc 2θ từ 43° đến 45° , đã có sự chồng vạch của các vạch (330), (402), (314), (331) (006) của pha 2:14:1 và có thể cả vạch (110) của pha α -Fe. Nguyên nhân có thể do các vạch này có góc nhiễu xạ rất gần nhau và độ phân giải của thiết bị phân tích chưa đủ để tách biệt chúng. Đối với mẫu $v = 30$ m/s, không có vạch đặc trưng của pha tinh thể nào xuất hiện, thể hiện cấu trúc vô định hình.

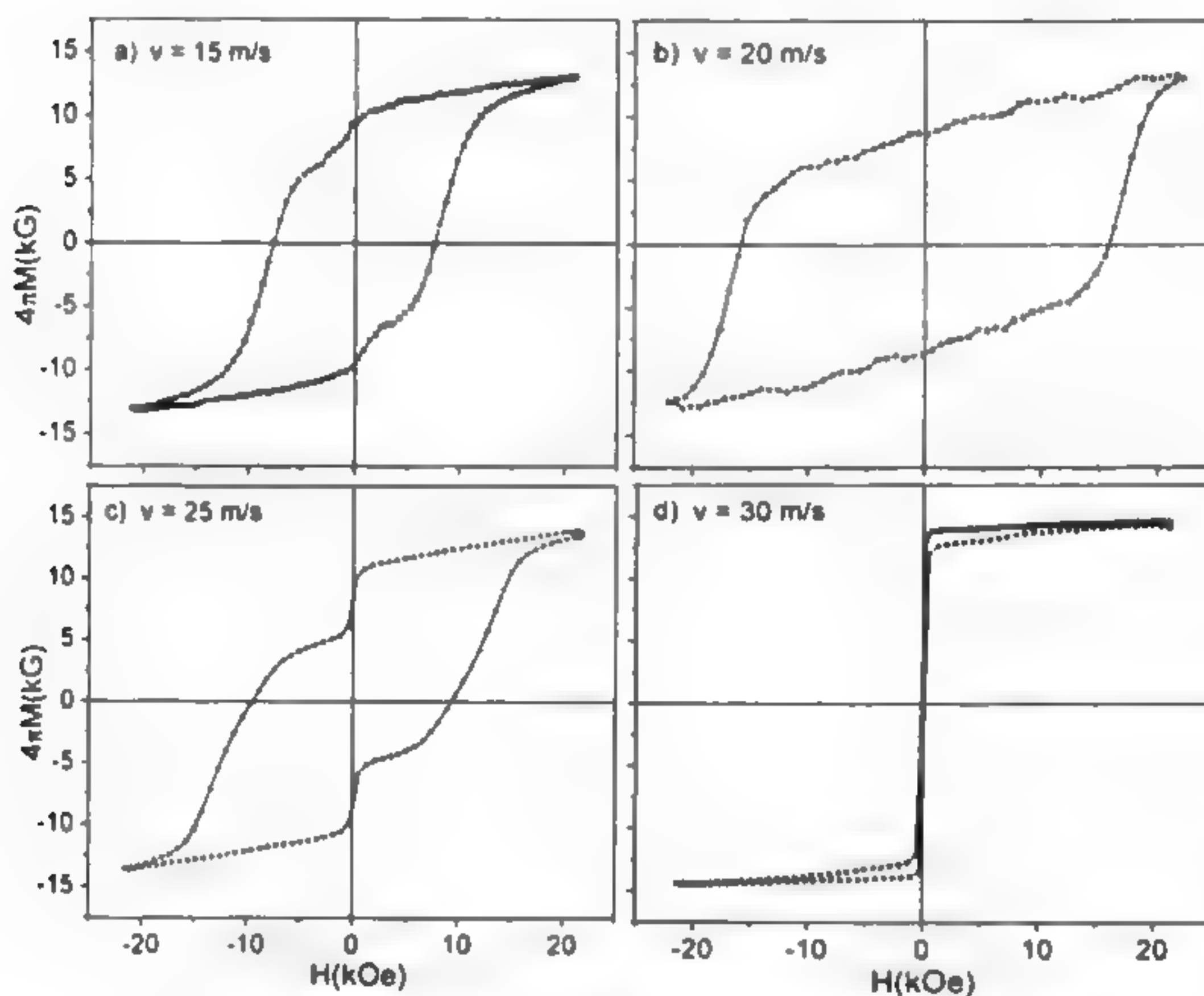


Hình 2.34. Giản đồ XRD của các mẫu bột sau khi phun với tốc độ khác nhau của trống quay [2.19]

* Tính chất từ

Đường cong từ trễ của các mẫu (đo theo phương song song với bề mặt) sau khi phun ở tốc độ v khác nhau được trình bày trên hình 2.35. Có thể thấy rằng khi tăng tốc độ v từ 15 m/s đến 30 m/s, đường cong từ trễ của các mẫu thay đổi khá đa dạng. Với $v = 15$ m/s, đường cong khử từ có độ vuông thấp, lực kháng từ thấp ($H_c \sim 7,5$ kOe) dẫn đến tích năng lượng cực đại thấp ($(BH)_{\max} \sim 12$ MGOe) đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của bột có kích thước hạt lớn và không đồng đều.

Đường cong từ trễ cho tính chất từ tối ưu đối với mẫu $v = 20$ m/s, thể hiện mẫu băng có cấu trúc đơn pha và các hạt tinh thể 2:14:1 có kích thước đồng đều. Với mẫu này, các thông số tính chất từ đạt được là : $H_c = 15,5$ kOe; $(BH)_{\max} = 16$ MGOe. Tuy nhiên, khi tăng tốc độ v lên 25 m/s, đường cong khử từ thể hiện mẫu băng có chứa hai pha có lực kháng từ khác nhau rõ nét. Pha từ cứng là 2:14:1 (giản đồ XRD hình 2.34), và pha từ mềm có thể là nền vô định hình bao quanh các hạt 2:14:1 với kích thước không thoả mãn điều kiện tương tác trao đổi đàn hồi. Đường cong từ trễ thể hiện tính từ mềm đối với mẫu có $v = 30$ m/s do cấu trúc mẫu ở dạng vô định hình.



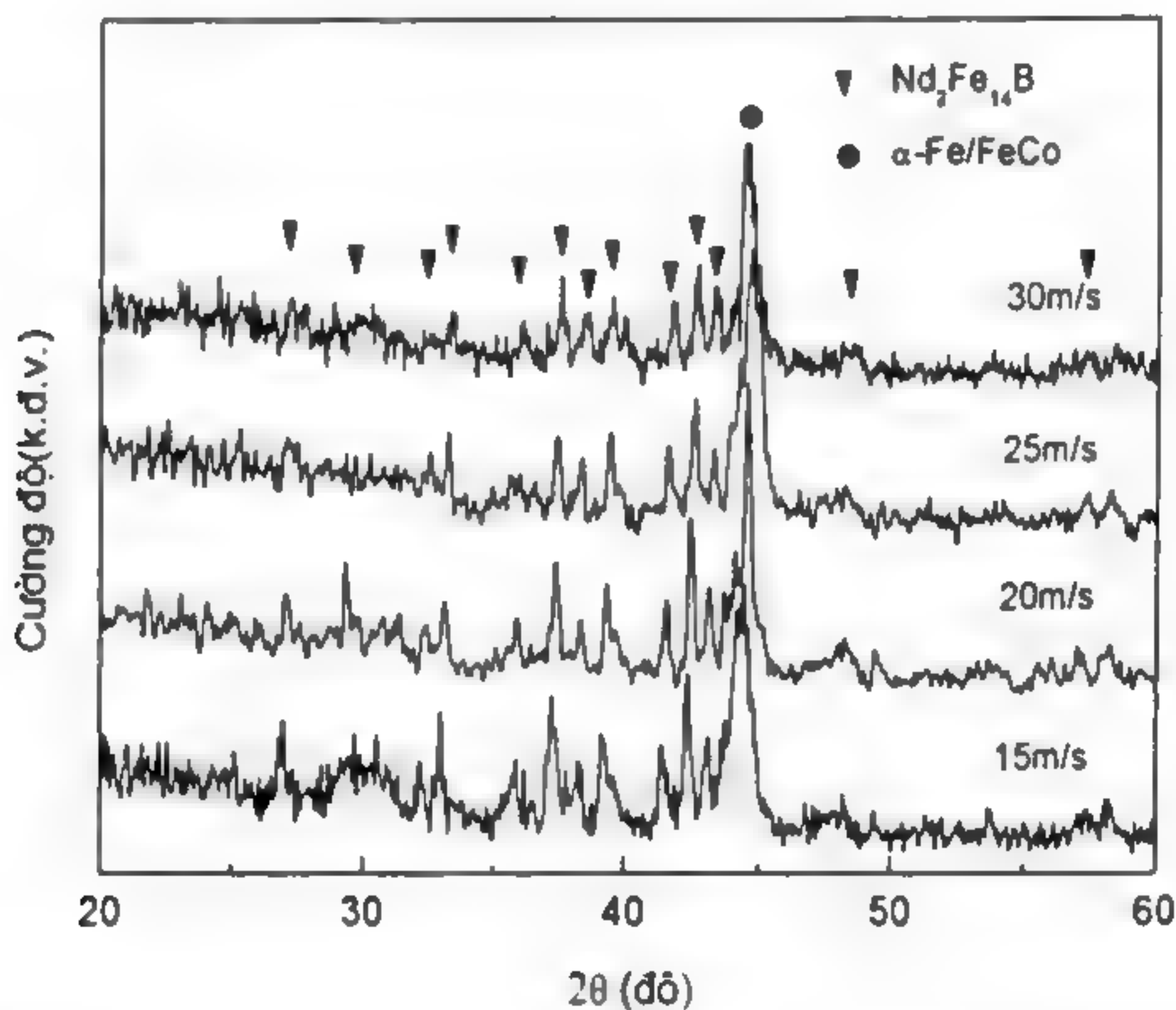
Hình 2.35. Đường cong từ trễ của các mẫu băng với tốc độ quay v khác nhau của trống đồng [2.19]

Từ các kết quả về các đường cong từ trễ (hình 2.35) của các mẫu băng được chế tạo với tốc độ v khác nhau cho thấy mối liên hệ chặt chẽ giữa cấu trúc (hình 2.33 và 2.34) và tính chất từ. Với tốc độ thấp ($v = 15$ m/s), băng có cấu trúc hạt tinh thể pha 2:14:1 có kích thước không đồng đều, dẫn đến làm giảm lực kháng từ và tích năng lượng từ

cực đại của mẫu. Tốc độ tối ưu để thu được băng có cấu trúc và tính chất từ tốt nhất là $v = 20$ m/s. Với tốc độ v này, băng thu được có chiều dày khoảng 25mm và các thông số từ đạt được là $H_c = 15.5$ kOe, $(BH)_{\max} = 16$ MGOe.

2.3.2. Ảnh hưởng của xử lý nhiệt đến cấu trúc và tính chất từ của băng [2.19-2.24]

Mặc dù có thể điều khiển tốc độ nguội hợp kim Nd-Fe-B bằng cách điều chỉnh tốc độ quay của trống đồng để thu được băng có cấu trúc đơn pha 2:14:1 và tính chất từ khá tốt như đã trình bày ở phần trên, nhưng thông thường băng sau khi phun thường tồn tại ứng suất dư, lỗ xốp... dẫn đến cấu trúc và tính chất kém ổn định. Vì vậy, nghiên cứu chế độ ủ thích hợp cho mỗi thành phần hợp kim và chế độ phun băng là rất cần thiết để nâng cao tính chất từ và độ ổn định của băng. Nhiệt độ khảo sát được thực hiện từ 450°C đến 700°C. Thời gian được duy trì ở 20 phút với tốc độ nâng hạ nhiệt 60°C/phút và môi trường ủ là chân không $5 \cdot 10^{-6}$ Torr.



Hình 2.36. Giàn đồ XRD của các mẫu băng (bột) được phun với tốc độ khác nhau của trống quay sau khi ủ ở 650°C trong 20 phút [2.19]

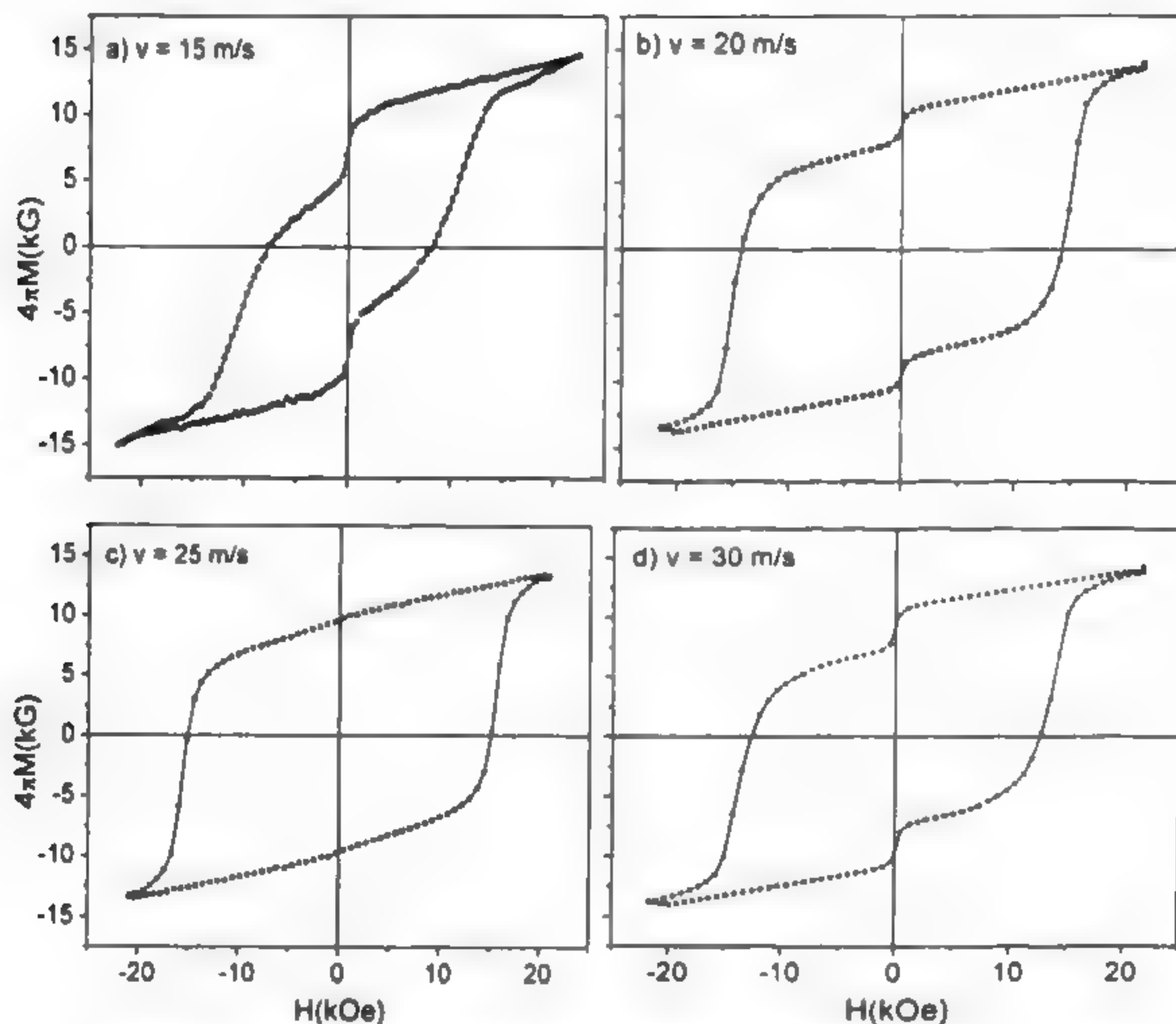
* Vi cấu trúc

Hình 2.36 trình bày giản đồ XRD của các mẫu băng sau khi ủ ở 650 °C trong 20 phút với tốc độ v khác nhau của trống đồng. Các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 và pha α -Fe (hoặc FeCo) có mặt trên tất cả các giản đồ của các mẫu. Điều đó cho thấy các mẫu băng sau khi ủ bao gồm chủ yếu pha 2:14:1 và α -Fe/FeCo. So sánh với giản đồ XRD ở trạng thái trước khi ủ (hình 2.34) cho thấy sự khác nhau trên tất cả các mẫu là sự xuất hiện của pha α -Fe/FeCo và đặc biệt đối với mẫu $v = 30$ m/s đã xảy ra sự tinh thể hoá pha 2:14:1 từ trạng thái vô định hình. Pha α -Fe/FeCo thường có mặt đồng thời với pha 2:14:1 trong hợp kim Nd-Fe-B bởi vì pha 2:14:1 được hình thành từ phản ứng bao tinh giữa pha lỏng với pha Fe. Trong thành phần hợp kim gần với pha 2:14:1, pha α -Fe thường tồn tại đồng thời với pha Nd và Fe₂B. Tuy nhiên rất khó có thể quan sát được các vạch đặc trưng của các pha Nd và Fe₂B do có tỷ phần tương đối nhỏ và sự chồng vạch. Pha α -Fe/FeCo không quan sát thấy rõ trên giản đồ XRD của các mẫu trước khi ủ có thể do kích thước hạt nhỏ. Quá trình ủ đã làm kích thước hạt tinh thể của pha 2:14:1 và pha α -Fe/FeCo cùng lớn lên, do đó cường độ vạch đặc trưng tăng và được thể hiện rõ trên giản đồ XRD.

* Tính chất từ

Đường cong từ trễ của các mẫu được phun ở tốc độ v khác nhau của trống quay sau khi ủ ở 650 °C trong 20 phút được trình bày trên hình 2.37. Có thể nhận ra rằng đường cong khử từ lõm mạnh hơn so với trước khi ủ đối với các mẫu $v = 15$ m/s và 20 m/s, dẫn đến lực kháng từ và tích năng lượng từ giảm (hình 2.38). Nguyên nhân có thể do sự lớn lên của kích thước hạt dẫn đến giảm các tâm hãm dịch chuyển vách đô men và giảm tương tác trao đổi giữa các hạt 2:14:1. Ngược lại, đối với mẫu $v = 25$ m/s đường cong từ trễ thể hiện như đường cong đơn pha từ cứng (lưu ý rằng, trước khi ủ đường cong từ trễ thể hiện hai pha rõ nét). Điều đó cho thấy rằng đã có sự kết tinh của pha 2:14:1 từ pha nền vô định hình trong quá trình ủ. Mặt khác,

trên giản đồ XRD (hình 2.36) đã chỉ ra sự có mặt của pha α - Fe/FeCo, chứng tỏ rằng kích thước hạt của pha này là đủ nhỏ (khoảng 10 nm) để tương tác trao đổi đàn hồi giữa các hạt 2:14:1 mạnh, dẫn đến đường cong từ trễ thể hiện như đường cong của vật liệu đơn pha. Đường cong từ trễ của mẫu $v = 30$ m/s trên hình 2.37d cho thấy sự có mặt đồng thời hai pha từ cứng/từ mềm tương tác trao đổi yếu gây ra hiện tượng lõm ở điểm từ dư. Kết quả là H_c và $(BH)_{\max}$ giảm đáng kể so với mẫu $v = 25$ m/s.



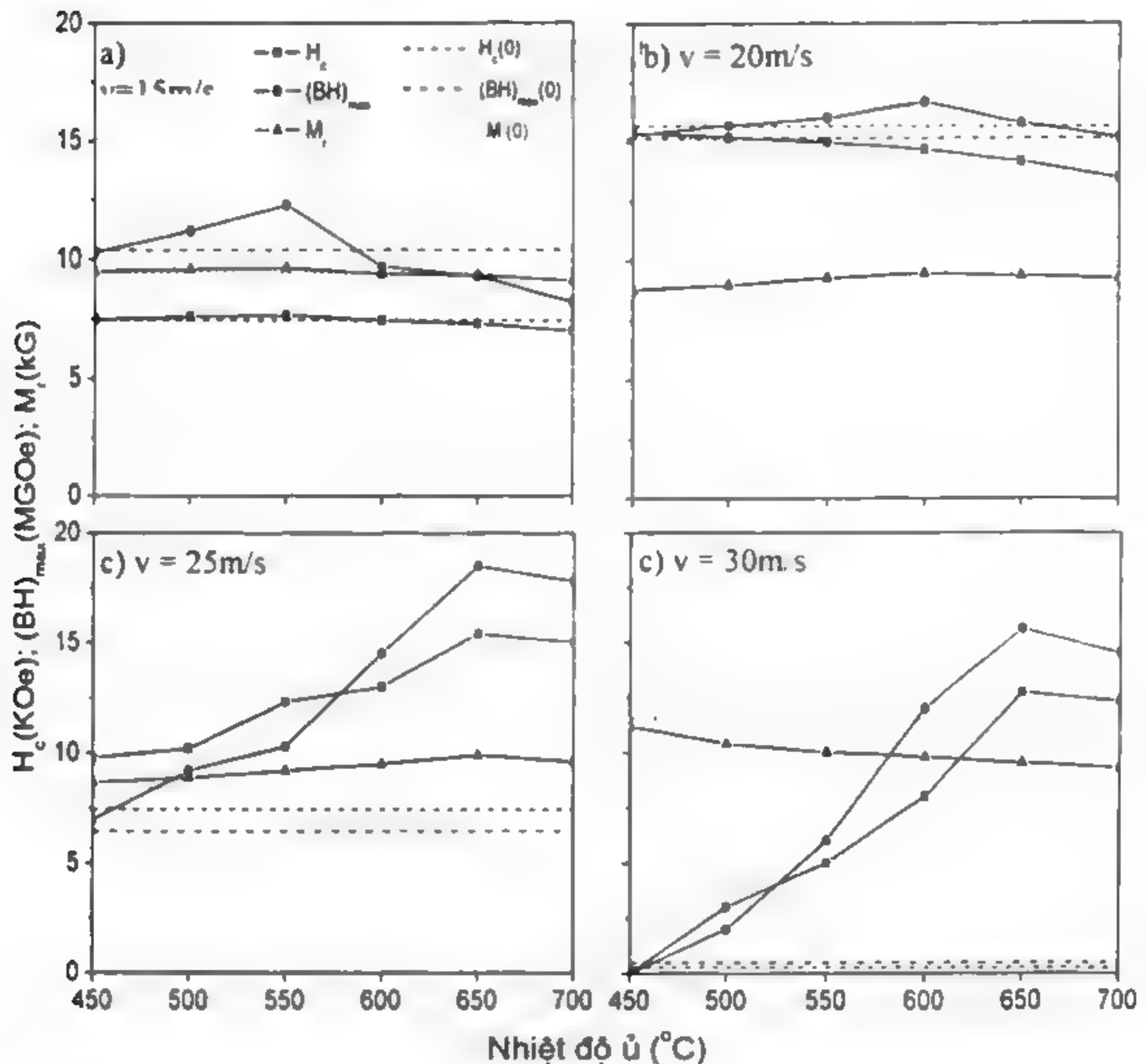
Hình 2.37. Đường từ trễ của các mẫu được phun ở tốc độ v khác nhau của trống quay sau khi ủ ở 650°C trong 20 phút [2.19]

Như vậy, dường như ứng với mỗi tốc độ nguội khác nhau sẽ có một chế độ ủ tối ưu để đạt được tính chất từ tốt nhất cho mẫu băng. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của tính chất từ vào nhiệt độ ủ ứng với mỗi tốc độ nguội khác nhau được trình bày trên hình 2.38. Có thể thấy rằng trong khoảng nhiệt độ ủ từ 450°C đến 700°C , tính chất từ của các

mẫu có $v = 15$ m/s và 20 m/s thay đổi ít (hình 2.38.a,b). Ban đầu H_c , M_r và $(BH)_{\max}$ tăng chậm và đạt giá trị cực đại tại nhiệt độ $\approx 550^\circ\text{C}$ đối với mẫu $v = 15$ m/s và 600°C đối với $v = 20$ m/s. Nguyên nhân tăng H_c có thể giải thích do sự kết tinh của một phần pha vô định hình ở gần sát bề mặt trống và nguyên nhân M_r tăng do mật độ tăng và cấu trúc các hạt trở nên "nhẫn" hơn nên giảm sự tán xạ của trường phân tán của các hạt. Tuy nhiên, tăng nhiệt độ cao hơn sẽ dẫn tới tăng kích thước hạt của mẫu và có thể bị ô xi hoá làm suy giảm tính chất từ. Đối với mẫu $v = 25$ m/s, H_c , M_r và $(BH)_{\max}$ tăng mạnh theo nhiệt độ μ và đạt cực đại ở nhiệt độ 650°C (hình 2.38c). Nguyên nhân tăng H_c , M_r và $(BH)_{\max}$ sau khi μ đối với mẫu này được giải thích do sự chuyển pha vô định hình (phần nền - có tính từ mềm) sang tinh thể 2:14:1. Kết quả là đường cong khử từ thay đổi từ biểu hiện đặc trưng của hai pha từ cứng/từ mềm tương tác trao đổi yếu (lõm mạnh ở góc phần tư thứ 2 - hình 2.35.c) sang biểu hiện đặc trưng của đường cong đơn pha (đường cong tròn - hình 2.37c). Sự thay đổi này là nguyên nhân cơ bản dẫn đến tăng tính chất từ của màng $v = 25$ m/s. Tuy nhiên, tăng nhiệt độ μ lớn hơn 650°C dẫn tới tăng kích thước hạt và có thể xảy ra sự ô xi hoá làm giảm tính chất từ của mẫu. Đối với mẫu $v = 30$ m/s, ở nhiệt độ μ 450°C , các giá trị H_c và $(BH)_{\max}$ gần bằng 0 do chưa xảy ra sự chuyển pha vô định hình sang pha 2:14:1. Các giá trị này bắt đầu tăng nhanh khi nhiệt độ μ lớn hơn 500°C và đạt cực đại tại 650°C . Nguyên nhân do sự hình thành pha từ cứng 2:14:1 với bằng chứng được thể hiện trên hình 2.36. Tuy nhiên, đối với mẫu này, không có nhiệt độ μ nào trong khoảng nghiên cứu (450°C - 700°C) có thể thu được đường cong khử từ biểu hiện của đường cong đơn pha. Điều đó dẫn đến tính chất từ giảm đáng kể so với các mẫu $v = 20$ m/s và 25 m/s ở điều kiện μ tối ưu.

Từ các kết quả thu được như đã trình bày ở trên, có thể thấy rằng đối với thành phần hợp kim khảo sát, băng sau khi phun sẽ cho tính chất từ tốt nhất đối với tốc độ quay trống đồng $v = 20$ m/s. Đối với mẫu này, sau khi μ ở nhiệt độ 600°C , các thông số từ đạt được là $H_c = 15.6$ kOe, $M_r = 8,7$ kG và $(BH)_{\max} = 15.7$ MGOe. Các mẫu được phun ở tốc độ $v = 15$ m/s và 20 m/s sau khi μ có tính chất từ ít thay đổi và

có xu thế giảm khi nhiệt độ ủ lớn hơn 600°C do sự lớn lên của kích thước hạt. Tính chất từ của băng đạt được tối ưu khi được phun ở $v = 25 \text{ m/s}$ sau đó ủ ở 650°C . Các giá trị thông số từ đạt được là $H_c = 15.3 \text{ kOe}$, $M_r = 9,7 \text{ kG}$ và $(BH)_{\max} = 18.5 \text{ MGOe}$.



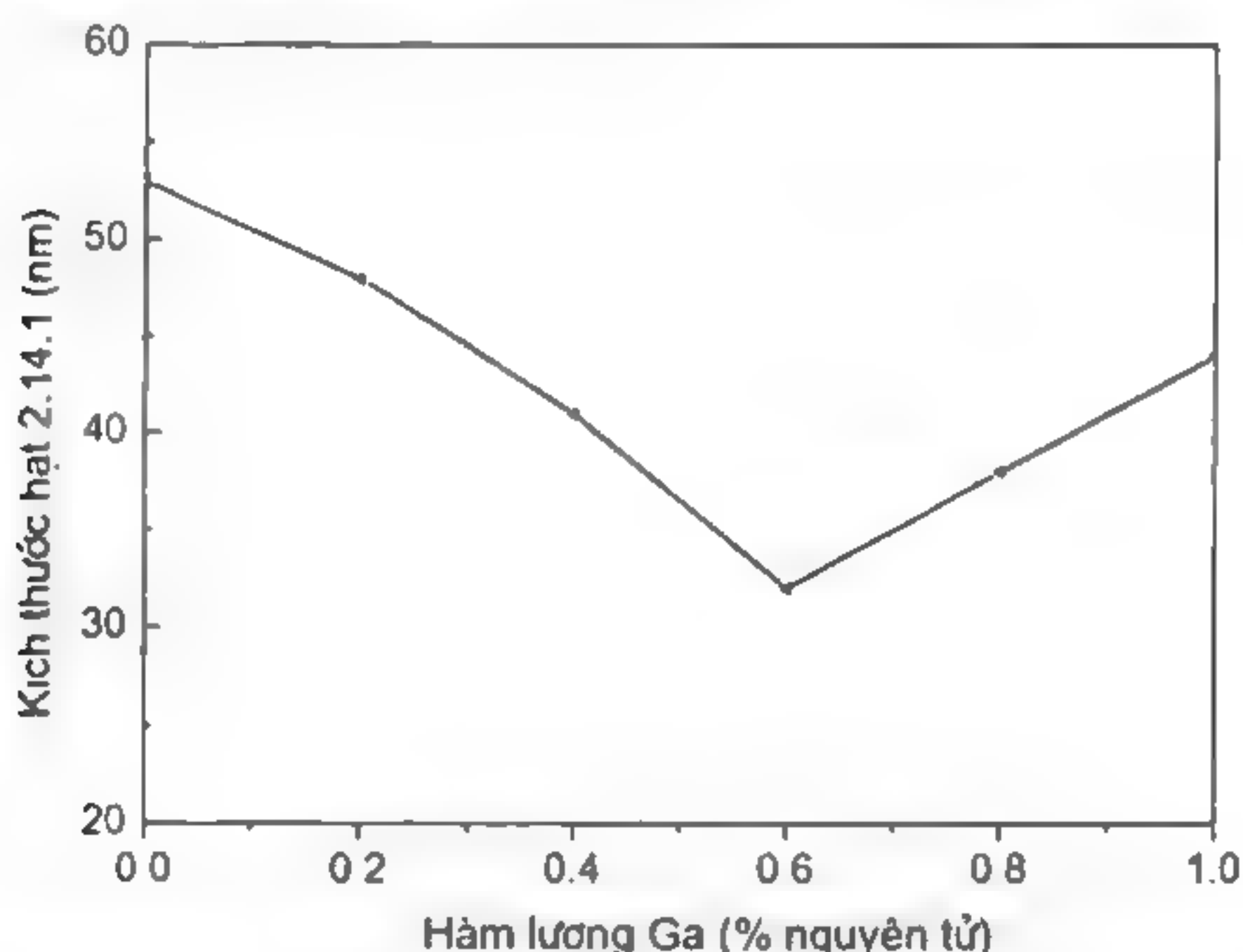
Hình 3.38. Đường cong phụ thuộc của H_c , $(BH)_{\max}$ và M_r vào nhiệt độ ủ đối với các mẫu được phun ở tốc độ quay khác nhau của trống. Các đường thẳng $H_c(0)$, $(BH)_{\max}(0)$ và $M_r(0)$ là các giá trị trước khi ủ [2.19]

2.3.3. Băng ngụy nhanh Nd-Fe-B pha tạp Ga

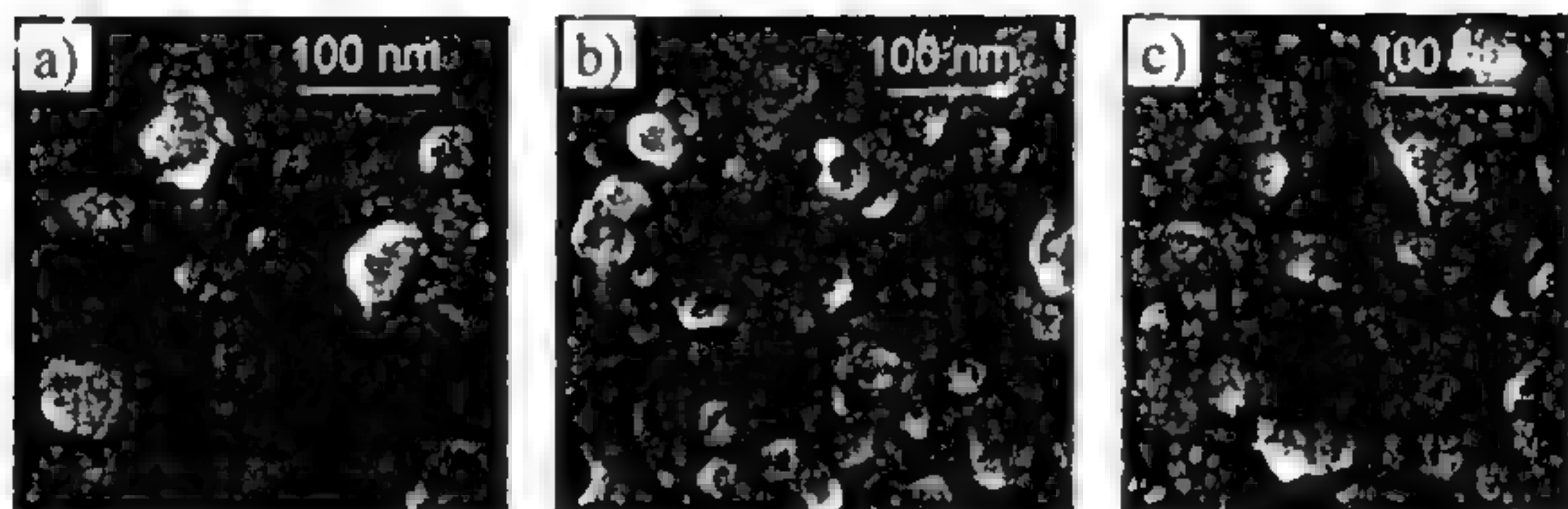
Nghiên cứu nâng cao tính chất từ của nam châm Nd-Fe-B bằng cách pha tạp các nguyên tố phi từ gần đây đang được các nhà nghiên cứu quan tâm. Nhìn chung, việc pha tạp các nguyên tố phi từ như Si, Mo, Nb, Cu ... có vai trò quan trọng để cải thiện cấu trúc của nam

châm Nd-Fe-B nhờ khả năng ức chế phát triển hạt của pha 2:14:1. Vai trò tương tự của Ga trong việc cải thiện tính chất từ của nam châm Nd-Fe-B thiếu kết và hợp kim nghiền cơ học cũng đã được nghiên cứu [2.21]. Ở đây chúng tôi trình bày các nghiên cứu sự ảnh hưởng của Ga đến cấu trúc và tính chất từ của băng nguội nhanh Nd-Fe-B với thành phần $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{71.4-x}\text{Co}_{10}\text{B}_{6.6}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Băng nguội nhanh được chế tạo ở tốc độ quay của trống là 25 m/s, sau đó được ủ ở 650°C trong 20 phút.

Đường cong phụ thuộc kích thước hạt trung bình (tính theo công thức Scherrer từ giản đồ XRD) của pha 2:14:1 vào thành phần Ga (x) được trình bày trên hình 2.39. Nhận thấy rằng, khi x thay đổi từ 0 đến 1%, kích thước hạt trung bình của pha 2:14:1 ban đầu giảm từ 52 nm đến 32 nm ứng với $x = 0,6$ sau đó tăng đến 43 nm khi x tiếp tục tăng đến 1. Vai trò làm nhỏ hạt 2:14:1 của Ga đã được các tác giả [2.] cho rằng do sự hình thành nên pha CoGa và các đám giàu Ga phân tán giữa các hạt 2:14:1 và $\alpha\text{-Fe/FeCo}$ đã làm cản trở sự phát triển hạt của pha này. Tuy nhiên, khi $x > 0,6$ thì kích thước hạt lại có xu thế tăng lên thì vẫn chưa được giải thích rõ.



Hình 2.39. Đường cong phụ thuộc của kích thước hạt trung bình của pha 2:14:1 vào hàm lượng Ga [2.19]



Hình 2.40. Ảnh HRSEM của các mẫu băng với hàm lượng Ga khác nhau (a) $x = 0$; (b) $x = 0,6$ và (c) $x = 1$ [2.19]

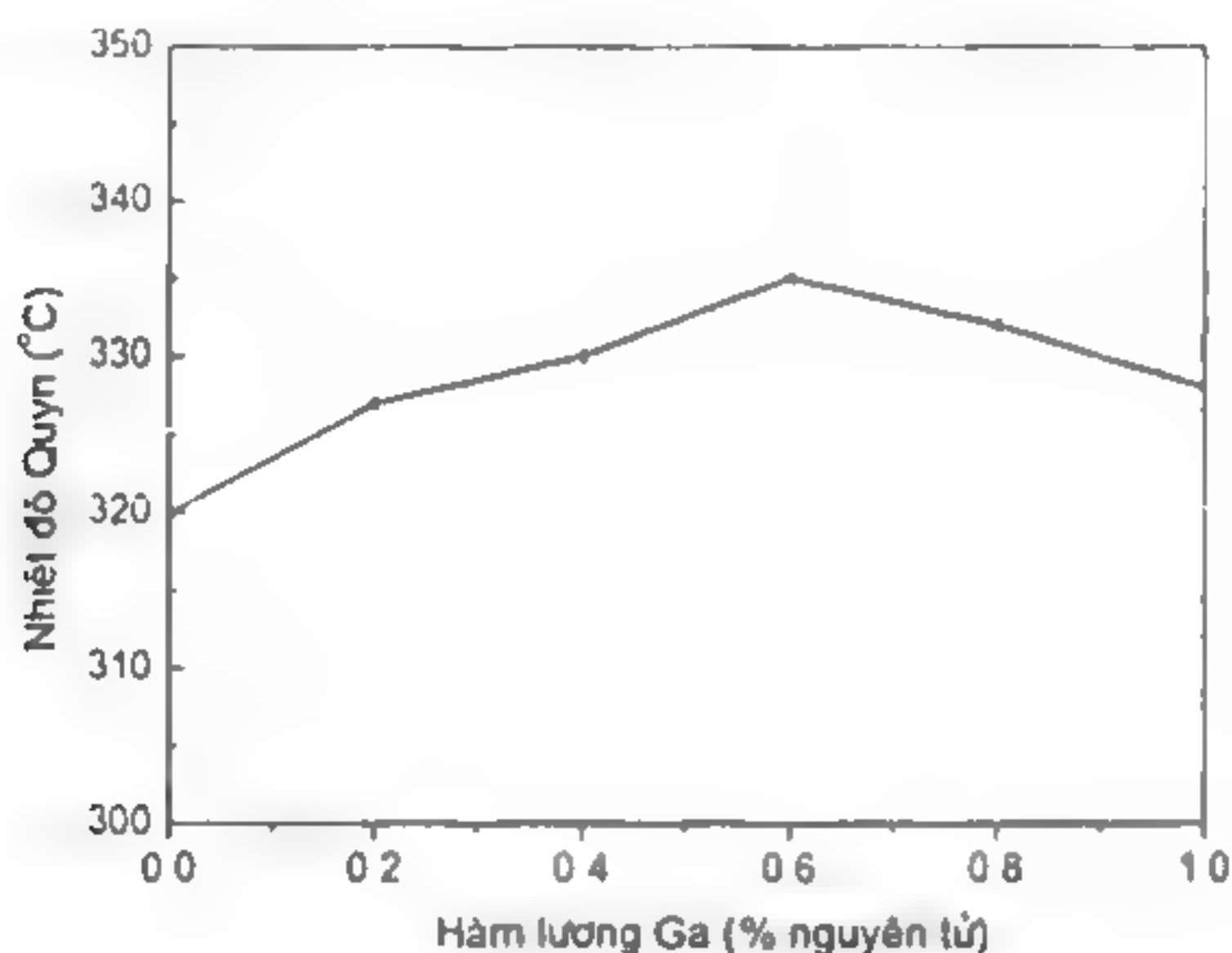
Ảnh HRSEM vi cấu trúc của băng chụp theo bề mặt gây đối với các mẫu $x = 0$; $x = 0,6$ và $x = 1$ được trình bày trên hình 2.40. Kích thước hạt giảm đối với mẫu $x = 0,6$ được thể hiện khá rõ nét. Ngoài ra có thể nhận thấy rằng trong các mẫu còn có một loại hạt có kích thước nhỏ khoảng 3 - 10 nm phân tán rất đều trong mẫu. Kết hợp với giản đồ XRD trên hình 2.36 có thể cho rằng các hạt nhỏ này là pha α - Fe/FeCo. Việc tính toán kích thước hạt pha này dựa vào giản đồ XRD là khó chính xác do có sự chồng vạch với vạch (006) của pha 2:14:1. Để khẳng định các hạt nhỏ này là α - Fe/FeCo cần có những phép phân tích như vi phân tích XRD, HRTEM, vi phân tích EDX.

Ảnh hưởng của Ga đến nhiệt độ Quyri (T_C) của mẫu băng được trình bày trên hình 2.41. Nhiệt độ Quyri tăng đáng kể khi x tăng từ 0 đến 0,6, sau đó giảm khi x tiếp tục tăng đến 1. Nguyên nhân tăng T_C khi pha tạp Ga được giải thích do:

+ Vai trò làm nhỏ hạt của Ga. Các hạt 2:14:1 và α - Fe/FeCo có cấu trúc mịn hơn sẽ có tương tác trao đổi mạnh hơn, dẫn đến sự thâm nhập của trường trao đổi từ pha α - Fe/FeCo có T_C cao vào pha 2:14:1. Kết quả là tăng trường phân tử hiệu dụng trung bình của pha 2:14:1, làm tăng mô men từ tự phát M_{sp} của pha này so với ở trạng thái đơn pha.

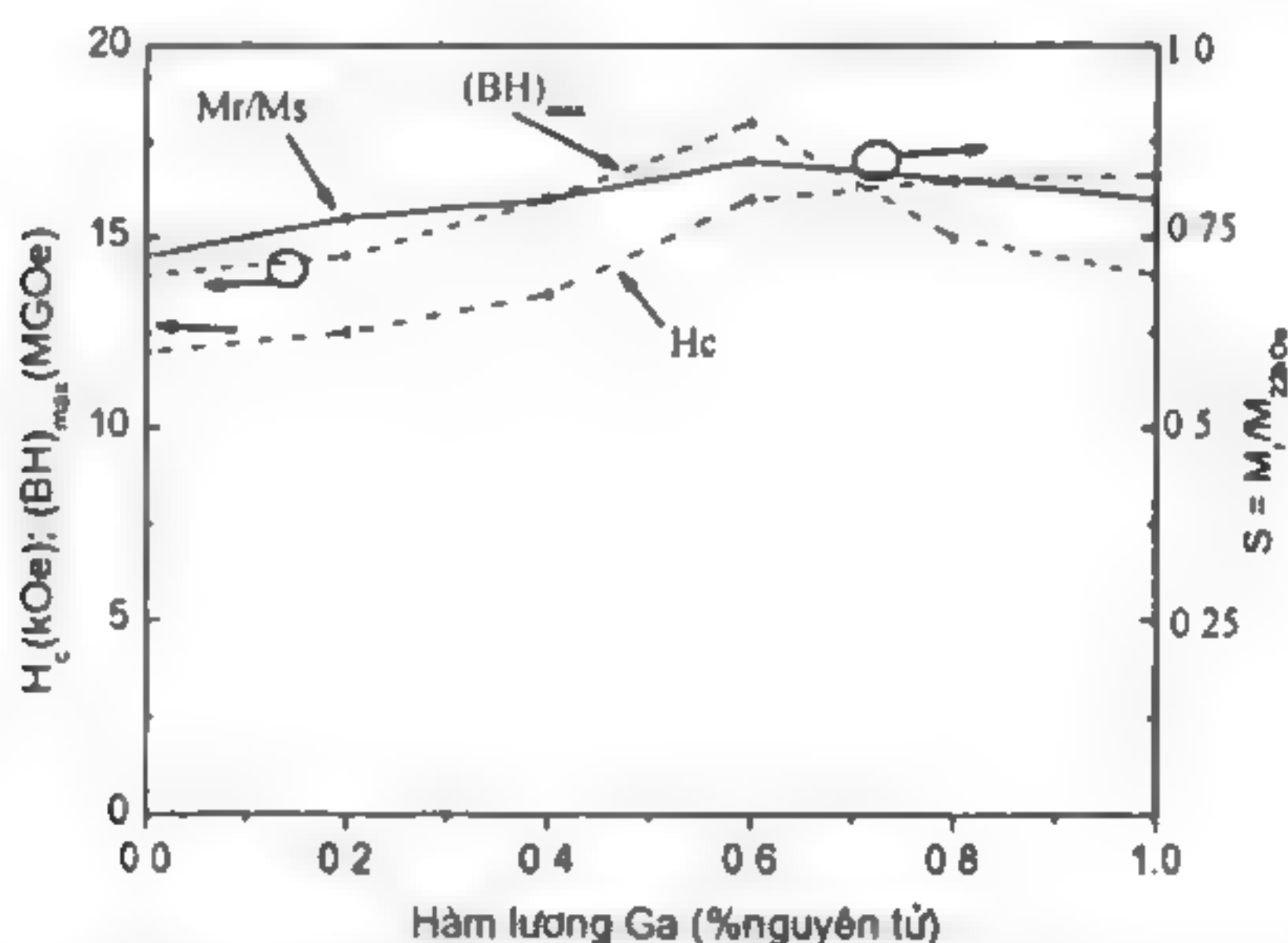
+ Nghiên cứu phổ Mössbauer hợp kim NdFeGaB [2.2.] cho thấy các nguyên tử Ga còn thay thế một số nguyên tử Fe ở vị trí k_2

trong mạng 2:14:1 mà ở đó tương tác trao đổi Fe - Fe là âm, dẫn đến tương tác trao đổi Fe - Fe trong toàn bộ mạng tinh thể 2:14:1 tăng là nguyên nhân tăng T_C .



Hình 2.41. Đường cong phụ thuộc của nhiệt độ Quyển vào hàm lượng Ga [2.19]

Tuy nhiên, khi hàm lượng Ga tăng lớn hơn 0,6 % thì T_C lại có xu thế giảm do kích thước hạt tăng (như đã trình bày ở trên) và do khi đó Ga có thể thay thế Fe ở vị trí 4c trong ô mạng 2:14:1 mà ở đó tương tác trao đổi dương, làm cho tương tác trao đổi Fe - Fe trong toàn bộ mạng tinh thể 2:14:1 giảm.



Hình 2.42. Sự phụ thuộc của H_c , S và $(BH)_{max}$ vào hàm lượng Ga [2.19]

Đường cong phụ thuộc của H_c , $S = M_r/M_{22kOe}$ và $(BID)_{max}$ vào x được trình bày trên hình 2.42. Căn cứ vào hình 2.42 chúng ta có thể thấy rằng H_c , $S = M_r/M_{22kOe}$ và $(BID)_{max}$ đều tăng theo giá trị của x và đạt cực đại khi $x = 0,6$. Sự tăng của H_c được giải thích do vai trò làm nhỏ hạt của Ga và sự hình thành các pha giàu Ga phân tán giữa các hạt 2:14:1. Do đó làm tăng số lượng các tâm hãm dịch chuyển vách đô men là nguyên nhân tăng H_c . Vai trò làm nhỏ hạt của Ga cũng làm tăng tương tác trao đổi giữa các hạt 2:14:1 và giữa 2:14:1 với α -Fe/FeCo dẫn đến tăng S . Tuy nhiên, Ga là nguyên tố phi từ nên khi thay thế vào vị trí của Fe với số lượng lớn ($x > 0,6$) sẽ giảm mô men từ trên một đơn vị thể tích, dẫn tới giảm S . Đối với $(BID)_{max}$, giá trị cực đại đạt được cùng với giá trị cực đại của S do H_c có giá trị cao như đã giải thích trong phần

Phần 2.3 đã trình bày sự ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ chế tạo băng ngòi nhanh như tốc độ quay của trống, chế độ ủ và hàm lượng của Ga đến cấu trúc và tính chất từ của băng $Nd_{12}Fe_{71,4-x}Co_{10}B_{6,6}Ga_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Các kết quả chính thu được có thể tóm tắt như sau:

* Với $x = 0,6$

- Băng ngòi nhanh có cấu trúc tinh thể 2:14:1 với kích thước hạt không đồng đều theo phương chiều dày khi phun ở tốc độ quay v của trống là 15 m/s.
- Băng có cấu trúc xen kẽ 2:14:1/nền vô định hình khi phun ở tốc độ v bằng 20 m/s và 25m/s.
- Băng có cấu trúc vô định hình khi $v = 30$ m/s.
- Ứng với mỗi chế độ phun v khác nhau sẽ tồn tại một giá trị nhiệt độ ủ thích hợp để thu được băng có cấu trúc và tính chất từ tốt nhất. Chế độ $v = 25$ m/s và nhiệt độ ủ $650^\circ C$ trong 20 phút cho tính chất từ đạt được tối ưu là $H_c = 15,3$ kOe, $M_r = 9,7$ kG và $(BID)_{max} = 18,5$ MGOe.

* Với x thay đổi từ 0 đến 1

- Vai trò làm nhỏ hạt của Ga trong hợp kim băng nguội nhanh do sự hình thành nên các pha giàu Ga phân tán giữa các hạt δ và α -Fe/FeCo, là nguyên nhân tăng tính chất từ của băng.
- Pha tạp Ga làm tăng nhiệt độ Quyril do Ga đã thay thế vào vị trí k_2 của Fe trong ô mạng 2:14:1.
- Giá trị tối ưu hàm lượng Ga để thu được băng có cấu trúc và tính chất từ tốt nhất là $x = 0,6$.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [2.1] L.T.Tài, Luận án phó tiến sĩ, Tính chất từ và đặc điểm công nghệ của hợp chất $R_2Fe_{14}B$ (R: nguyên tố đất hiếm) dùng làm nam châm vĩnh cửu, (1990).
- [2.2] J.B.Milstein, A.I.F. Conf. Proc. 29, 592, (1975).
- [2.3] Lưu tuấn Tài, Nguyễn Minh Hồng, Nguyễn phú Thùy, Tạp chí khoa học N.4. Trường ĐH Tổng Hợp Hà Nội, trang 54, (1990).
- [2.4] Thân Đức Hiền, Báo cáo tổng kết đề tài Khoa học Công nghệ cấp Nhà nước: Nghiên cứu chế tạo nam châm đất hiếm dùng trong công nghiệp điện và điện tử. Mã số : 60E-04-05, (1990).
- [2.5] M.Boge', J.M.D Coey, O.Czjek, Boltich, E.B., W.E.Wallace, C.Jeandey, H.S.Li and J.L.Oddou, Solid State Commun.Vol.55,529, (1985).
- [2.6] M.Sagawa, S.Fujiimura, H.Yamamoto, Y.Matsuura and S.Hirosawa. J.Appl. Phys. 57(1), 4094, (1985).
- [2.7] S. Hirosawa, and M. Sagawa, Solid State Commun. 54, 335, (1985).
- [2.8] M.Boge', J.M.D Coey, O.Czjek, Boltich, E.B., W.E.Wallace, C.Jeandey, H.S.Li and J.L.Oddou, Solid State Commun.Vol.55,529, (1985).
- [2.9] A.Vasques, and J.P.Sanchez, J.Less. Common Metals 127, 71, (1987).
- [2.10] M.Yamada, H.Kato, H.Hiroyoshi, H.Yamamoto and Y.Nakagawa, J.M. M. M.70, 328, (1987).
- [2.11] P Burlet, J.M.D.Coey, J.P.Gavigan, D.Givord, and C.Myer, Solid State Commun., 60, 723, (1986).
- [2.12] Nguyễn Phúc Dương, Bùi thị Hằng, Lưu tuấn Tài, Kỳ yếu Hội nghị vô tuyến điện tử lần thứ 6, (1996).
- [2.13] Thân Đức Hiền, Báo cáo tổng kết đề tài Khoa học Công nghệ cấp Nhà nước: Nghiên cứu và đưa vào ứng dụng các vật liệu từ chứa đất hiếm. Mã số 48-04-03-04, (1981-1986).

- [2.14] T.D.Hien, L.T. Tai, , R. Grössinger, R. Krewenka, F.R. De Boer and F.F. Bekker., *J.Less-Com. Met.*, 127, (1987).
- [2.15] J. Yamasaki, Thông báo riêng, (1985).
- [2.16] Lưu Tuấn Tài, Giáo trình vật liệu từ, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội, (2008).
- [2.17] Lưu Tuấn Tài, Báo cáo tổng kết đề tài cấp Đại học quốc gia: Nghiên cứu chế tạo nam châm đất hiếm Nd-Fe-B sử dụng bột vật liệu chế tạo bằng phương pháp hấp thụ Hydro, mã số QT-06-15, (2006-2007).
- [2.18] L.T.Tài, L.H.Nam, P.T.Thương, Tạp chí Khoa học ĐHQG Hà Nội, Toán –Vật lý, T.XXII, N^o2AP, 142, (2006).
- [2.19] Tạ Văn Khoa, Luận án Tiến sỹ, Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng NdFeB dạng màng, (2007).
- [2.20] T. V. Khoa, D. S. Sun, N. D. Ha, S. M. Hong, Y. B. Kim, C. O. Kim, Han – min Jin, T. D. Hien, L. T. Tai, Proceeding of the Third Korea-Vietnam International Joint Symposium, May 23-26, Chungnam National University, pp. 93-94, (2005).
- [2.21] B. Z. Cui, X. K. Sun, W. Liu, Z. D. Zhang, D. Y. Geng, X. G. Zhao, J. P. Liu and D. J. Sellmyer *J. Appl. Phys.* 87(9), pp. 5335-5337 (2001).
- [2.22] Tạ Văn Khoa, Lưu Tuấn Tài, Thân Đức Hiền, Lưu Hoài Nam, Tuyển tập các báo cáo tại Hội nghị Vật lý Chất rắn toàn quốc lần thứ III, Nha trang, Tập II-B, trang 530-536, (2001).
- [2.23] Lưu Hoài Nam, Trần Quang Vinh, Nguyễn Phú Thuỳ, Tạ Văn Khoa, Lưu Tuấn Tài, Tuyển tập các báo cáo tại Hội nghị Vật lý Chất rắn toàn quốc lần thứ III, Nha trang, 580-585, (2001).
- [2.24] Tạ Văn Khoa, Vũ Xuân Thắng, Lưu Tuấn Tài, Thân Đức Hiền, Nguyễn Phúc Dương, Chong-Oh Kim, Tuyển tập các bài báo tại Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI - Hà nội, Tập 2. Trang 803-806, (2005).

CHƯƠNG 3

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA MÀNG MỎNG ĐƠN LỚP VÀ ĐA LỚP Nd-Fe-B

3.1 Giới thiệu về việc chế tạo nam châm đất hiếm dạng màng và ứng dụng

Công nghệ luyện kim bột không thể chế tạo được màng có kích thước mỏng dưới 100 micro mét. Vì vậy, các màng Nd-Fe-B thường được chế tạo bằng công nghệ phún xạ hoặc dùng các chùm năng lượng cao như chùm ion, chùm laze.

Kể từ khi Cadieu công bố đã tạo được màng mỏng Nd-Fe-B định hướng bằng phương pháp phún xạ catốt (sputtering) vào năm 1986, các phương pháp phún xạ catốt một chiều và xoay chiều có từ trường định hướng chùm hạt vật liệu đã trở thành kỹ thuật thông dụng để chế tạo các màng mỏng từ cứng Nd-Fe-B. Các nhà nghiên cứu đã sử dụng nhiều vật liệu đế khác nhau như là: Cu, Ta, mica, thạch anh, saphia (Al_2O_3) đơn tinh thể và MgO đơn tinh thể... để chế tạo màng Nd-Fe-B có lực kháng từ cao và tích năng lượng từ cao. Cũng như vật liệu Nd-Fe-B thiếu kết, vi cấu trúc của màng Nd-Fe-B luôn tồn tại hỗn hợp đa pha. Trong đó, ngoài pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ là pha chính thì pha giàu Nd và pha giàu B cần có để tạo ra các cơ chế tăng lực kháng từ, pha ôxít neodym (Nd_2O_3) không thể loại bỏ dễ dàng trong quá trình phún xạ do vật liệu bia bị nhiễm bẩn hoặc chân không kém trong buồng phún xạ [3.1, 3.2].

Một lĩnh vực ứng dụng của các màng mỏng từ cứng là kỹ thuật các vi hệ, đặc biệt là các hệ vi cơ điện tử (MEMs). Các hệ này được chế tạo trên cơ sở các màng có độ dày cỡ một vài micromet (1–5 μm) và tích năng lượng cao của các nam châm đất hiếm hứa hẹn còn có thể tạo được các hệ có kích thước nhỏ hơn, hệ nano cơ điện tử (NEMs). Tuy nhiên, cho đến nay mới chỉ có một số không nhiều hệ vi cơ như vậy đã được chế tạo ví dụ: mô tơ điện có kích thước nhỏ hơn milimet, mô tơ bước và máy đếm vòng quay. Thách thức đối với các màng nam

châm đất hiếm trong lĩnh vực này là mức độ ôxy hóa cao của các màng nam châm khi sử dụng ở dạng bề mặt rộng.

Thị trường lớn nhất cho các màng mỏng từ cứng là dùng cho bộ nhớ từ trong máy tính (các ổ đĩa cứng). Trong khi mật độ bit tăng khoảng 60% mỗi năm, các vật liệu truyền thống (ví dụ: CoPtCr, CoCrTa...) đã tiến tới giới hạn siêu thuận từ, ở giới hạn này các phân tử từ dùng để lưu trữ thông tin có xu thế trở nên bất ổn định nhiệt và không dùng để lưu trữ thông tin được nữa. Để đạt tới mật độ 100 Gbit/inch² và cao hơn nữa, cần phải có các vật liệu có dị hướng từ đơn trục cao hơn. Giá trị dị hướng từ cao định hướng vuông góc với mặt màng của màng mỏng Nd-Fe-B cho thấy khả năng nén các bit gần nhau hơn khi sử dụng kỹ thuật ghi từ vuông, các spin tương ứng là các bit thông tin được định hướng vuông góc với mặt đế màng. So sánh với các ứng dụng khác, độ dày màng cần phải nhỏ hơn 20nm – 50nm. Dưới đây là một số vấn đề chúng tôi đã nghiên cứu sẽ được đưa ra một cách chi tiết như những ví dụ minh họa cho những nhận xét ở trên, trong đó có đưa ra một số kết quả nghiên cứu của các tác giả khác để trao đổi, thảo luận.

3.2 Một số tính chất đặc trưng của màng Nd-Fe-B

3.2.1 Cơ chế lực kháng từ

Đường cong từ hóa ban đầu của các màng mỏng từ cứng cho thấy có tồn tại hai cơ chế lực kháng từ khác nhau, đó là cơ chế hãm dịch chuyển vách đô men (pinning) và cơ chế hãm mầm đảo từ (nucleation).

Trong các màng nam châm loại hãm mầm đảo từ, vách đô men dịch chuyển bên trong các hạt hoàn hảo một cách dễ dàng, nhưng trường hãm mầm đảo từ cần thiết để tạo vách Bloch mới lại cao nếu không xuất hiện các sai hỏng làm giảm năng lượng vách Bloch. Khi từ hóa loại vật liệu màng này trong từ trường nhỏ hơn trường bão hòa, các vách đô men vẫn tồn tại làm cho giá trị từ dư thấp hơn khi từ hóa bằng từ trường mạnh đủ dịch chuyển toàn bộ các vách đô men. Loại cơ chế lực kháng từ này thường tồn tại khi các hạt trong màng lớn và

hoàn hảo, chúng thường được dùng để mô tả cơ chế lực kháng từ trong các màng mỏng $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ đã xử lý nhiệt lắng đọng trên đế Ta/Si (111) và các màng mọc trên đế nóng W/Si (111) ở các màng này có một ít pha giàu Nd kết tủa [3.3].

Trong các nam châm loại hãm dịch chuyển vách đômen, màng các đômen ngược không xuất hiện nhưng có nhiều sai hỏng xuất hiện với kích thước vào cỡ độ dày vách Bloch là nơi vách đômen bị hãm lại. Đường cong từ hóa ngược xuất hiện khi lực cản xuất hiện trên vách đômen (vách bị hãm lại tại những chỗ bất đồng nhất) và trở thành lớn đáng kể. Trong các màng $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ lắng đọng trên đế nóng Pt/Si và trong các màng đã xử lý nhiệt trên đế Si, cơ chế hãm dịch chuyển vách đômen hình như là nguồn gốc lực kháng từ.

3.2.2 Hạt và kích thước đômen

Có cách rất hiệu quả để tăng lực kháng từ đó là giảm kích thước hạt xuống dưới kích thước đơn đômen. Hiệu ứng này luôn tìm thấy trong các màng $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ với kích thước đômen thậm chí lớn hơn kích thước hạt giới hạn nhiệt. Ở đây tương tác trao đổi giữa các hạt gần kề làm xuất hiện các đômen tương tác. Bình thường các vách đômen nằm theo biên hạt gây nên hiệu ứng hãm dịch chuyển vách đômen. Theo đó ta thấy lực kháng từ của loại màng này sẽ tăng khi kích thước hạt giảm và khi không còn liên kết giữa các hạt gần kề nhau nữa.

Các tham số công nghệ quan trọng để khống chế sự lớn lên của các hạt là nhiệt độ và thời gian xử lý nhiệt. Khi các màng mỏng được lắng đọng tại nhiệt độ phòng, tiếp theo xử lý nhiệt thì cả hai tham số đó (thời gian và nhiệt độ) có thể khống chế được, tuy nhiên các màng đã xử lý nhiệt này lại là các màng đẳng hướng, rất ít khả năng tạo được màng có cấu trúc dạng cột (textura). Tinh thể phát triển nhờ các lớp đệm phụ thuộc vào thành phần. Nếu xử lý nhiệt tốc độ nhanh (khoảng 60 giây, từ nhiệt độ 500°C xuống nhiệt độ phòng) có khả năng tạo được kích thước hạt cỡ 50nm và lực kháng từ H_c có thể lên tới 20 kOe, tăng gấp hai lần so với thời gian xử lý nhiệt là 10 phút trên

cùng một mẫu. Để đạt được cấu trúc dạng cột trục c cần phải tạo được cấu trúc dạng cột trục c tức thời ngay trong thời gian lắng đọng, điều đó có nghĩa là cần phải duy trì nhiệt độ để cao hơn 500°C . Parhofer [3-4] đã khảo sát thấy sự tăng của kích thước hạt định hướng vuông góc khi tăng nhiệt độ để, nhưng chính sự thay đổi của nhiệt độ cũng ảnh hưởng tới quá trình hình thành pha. Có thể nói, chưa có một nghiên cứu, khảo sát có tính hệ thống về định hướng vuông góc, kích thước hạt gần kề giới hạn nhiệt và ảnh hưởng của chúng lên tính chất từ của màng. Phương pháp lắng đọng cũng ảnh hưởng tới kích thước hạt. Trong khi các màng tạo bằng phương pháp phun xạ thường có các hạt lớn hơn 100nm, thì các màng tạo bằng phương pháp xung laze (PLD) lại có kích thước các hạt nhỏ hơn (nhỏ xuống tới 12-20nm). Hiệu ứng này được giải thích là do các hạt lắng đọng có năng lượng động học cao đáng kể trong suốt thời gian lắng đọng bằng xung laze so với các phương pháp lắng đọng khác. Các ion cấy lên bề mặt các lớp đơn (sự mọc các bề mặt con) làm giảm độ linh động của chúng và làm cho kích thước hạt của các màng kim loại lắng đọng bằng laze thường là nhỏ. Mặt khác hiệu ứng cấy này có thể gây ra các sai hỏng làm giảm trật tự từ và điều này chính là lý do tại sao tính chất từ của các màng lắng đọng bằng xung laze (PLD) không được cải thiện như mong đợi.

3.2.3. Các màng đa lớp có tương tác (multilayers)

Parhofer [3.4] đã chứng minh rằng các lớp Fe có độ dày nhỏ hơn 30nm sẽ tương tác với các lớp $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và làm cho tỷ số cảm ứng từ dư $R = J_R/J_S$ tăng đáng kể khi độ dày lớp Fe giảm tới giá trị này. Tác giả khẳng định rằng mômen từ bão hòa có thể tính được từ tổng trọng lượng-thể tích của cả hai giá trị mômen từ (pha từ cứng và pha từ mềm) và tại lớp trung gian phân cách giữa hai lớp Fe và Nd-Fe-B cấu trúc hầu như vẫn giữ nguyên, không có sự phá hủy đáng kể.

Trong các nam châm trao đổi đàn hồi từ (nanocomposite), để giá trị $(BH)_{\text{max}}$ đạt tối ưu cần phải giữ được các điều kiện sau: để sử dụng được tối đa giá trị mômen từ bão hòa cao (M_s) của pha từ mềm, phải tìm cách tăng khối lượng và thể tích của pha từ mềm. Mặt khác trường

tạo mầm dễ từ hóa ngược (H_N) và thường là H_c sẽ nhỏ nếu độ dày của pha từ mềm trở nên lớn. Vì vậy muốn giữ lượng pha từ mềm nhiều thì độ dày của lớp từ cứng phải giảm. Nhưng việc giảm độ dày lớp từ cứng lại bị hạn chế vì nếu giảm tới giá trị bằng độ dày của vách đômen thì lực kháng từ của pha từ cứng sẽ biến mất. Shindo và cộng sự [3.5] đã khảo sát bằng thực nghiệm và tìm được điều kiện phù hợp tốt với các tính toán trên cơ sở lý thuyết vì từ khi chọn giá trị độ lớn của tương tác trao đổi trong lớp trung gian vào khoảng 10% của giá trị tương tác trao đổi giữa các lớp. Các tác giả cũng đã chứng minh sự tồn tại của hiệu ứng trao đổi từ bằng các phép đo đường cong từ trễ phụ. Bên cạnh các tiến bộ đạt được trên cơ sở hiệu ứng trao đổi đàn hồi từ, các màng mỏng đa lớp lại có xu thế làm biến mất tính dị hướng đơn trục c , tính tinh thể của chúng bị giảm, độ thô ráp tăng một cách đáng kể và có thể hình thành một lớp hỗn hợp trung gian có độ dày vào khoảng 10 nm.

Các màng đa lớp gồm các lớp $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ xen kẽ với các lớp của một vật liệu không từ tính sẽ phá vỡ tương tác của các lớp từ. Các khảo sát với vật liệu không từ tính là Bạc (Ag) cho thấy Ag và $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có tương tác với nhau tạo thành NdAg làm hỏng tính chất từ của màng đa lớp. Trong khi đó, các màng đa lớp mà vật liệu không từ tính là W, chỉ bị phá vỡ cấu trúc lớp trong thời gian xử lý nhiệt. Với độ dày lớp $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ vào khoảng 5nm, bức tranh vi cấu trúc của màng đa lớp là gồm các hạt $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ đẳng hướng có kích thước vào khoảng 10nm nằm phân tán trong ma trận vonfram (W) và giá trị H_c tăng tới 20kOe.

3.2.4 Cấu trúc dạng cột (Textua)

Mục đích tạo ra màng mỏng có cấu trúc dạng cột là sử dụng dị hướng vi mô để tăng cường dị hướng vĩ mô và làm tăng tỉ số M_r/M_s vượt quá giá trị 0,5 của các màng mỏng từ cứng có định hướng hoàn toàn đẳng hướng. Trong khi các màng mỏng lắng đọng tại nhiệt độ phòng và từng bước xử lý nhiệt là các màng đẳng hướng thì các màng mỏng lắng đọng trên đế có nhiệt độ khoảng 500°C, có thể mọc theo hướng trục c dạng cột do vậy trục từ cứng sẽ định hướng vuông góc

với đế. Lý do giải thích sự hình thành cấu trúc dạng cột trục c có thể là do tốc độ mọc dị hướng làm cho các mặt phẳng chứa trục c mọc nhanh hơn, dài hơn các mặt phẳng chứa trục a , b . Lúc bắt đầu mọc màng có cấu trúc dạng cột trục c đẳng hướng, các hạt định hướng trục c sẽ mọc nhanh hơn và chiếm ngày càng nhiều trên bề mặt đế và kết quả là tạo thành cấu trúc dạng cột trục c . Thành phần màng cũng có thể ảnh hưởng tới cấu trúc dạng cột: với nồng độ Fe cao hoặc thành phần B cao sẽ tăng cường cấu trúc dạng cột trục c .

Lớp đệm cũng có thể làm biến đổi cấu trúc dạng cột của màng. Trong khi các màng lắng đọng trên đế Ta và Ti thường nhận được cấu trúc đối với dạng cột trục c (001) thì với một lớp đệm W hay Mo có thể thay đổi cấu trúc dạng cột theo hướng (105) nếu lớp đệm đó là Pt thì không khảo sát thấy cấu trúc dạng cột. Đối với lớp đệm là Cr, người ta đã quan sát thấy các cấu trúc dạng cột khác nhau.

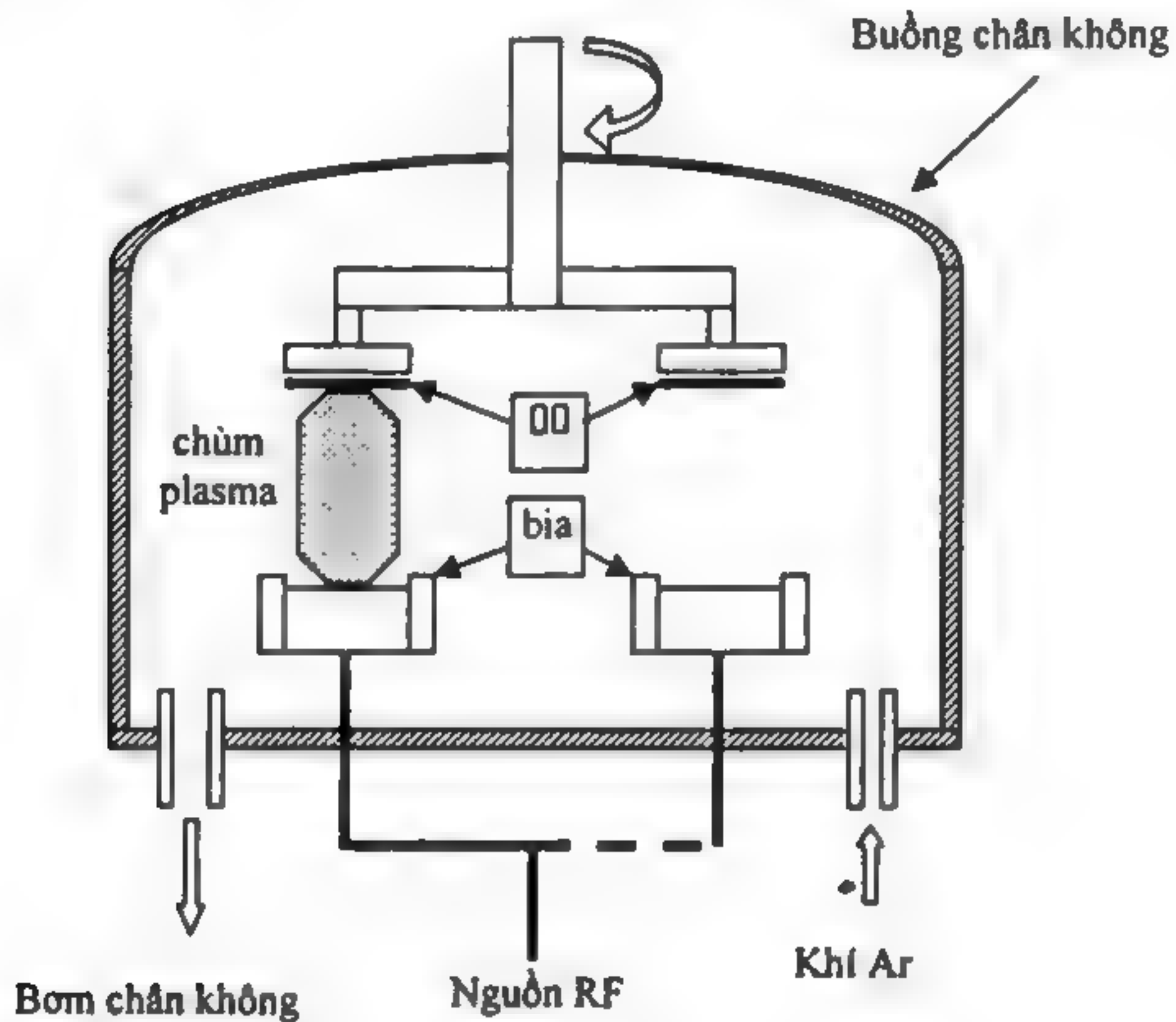
Từ các kết quả thực nghiệm cho thấy không thể khống chế cấu trúc dạng cột mà không thay đổi các tham số khác như là kích thước hạt hoặc thành phần và cũng rất khó có thể xác định được hiệu ứng của cấu trúc dạng cột lên tính chất từ của vật liệu. Tuy nhiên, có thể thấy một xu thế chung là các màng mỏng với các tính chất từ tốt nhất lại không phải là các màng có cấu trúc dạng cột trục c . Với cấu trúc dạng cột mạnh, góc giữa các spin của các hạt kề nhau là nhỏ và tại biên hạt hình như không xuất hiện hiệu ứng hầm dịch chuyển vách đômen.

3.3. Các phương pháp đã sử dụng để chế tạo màng Nd-Fe-B

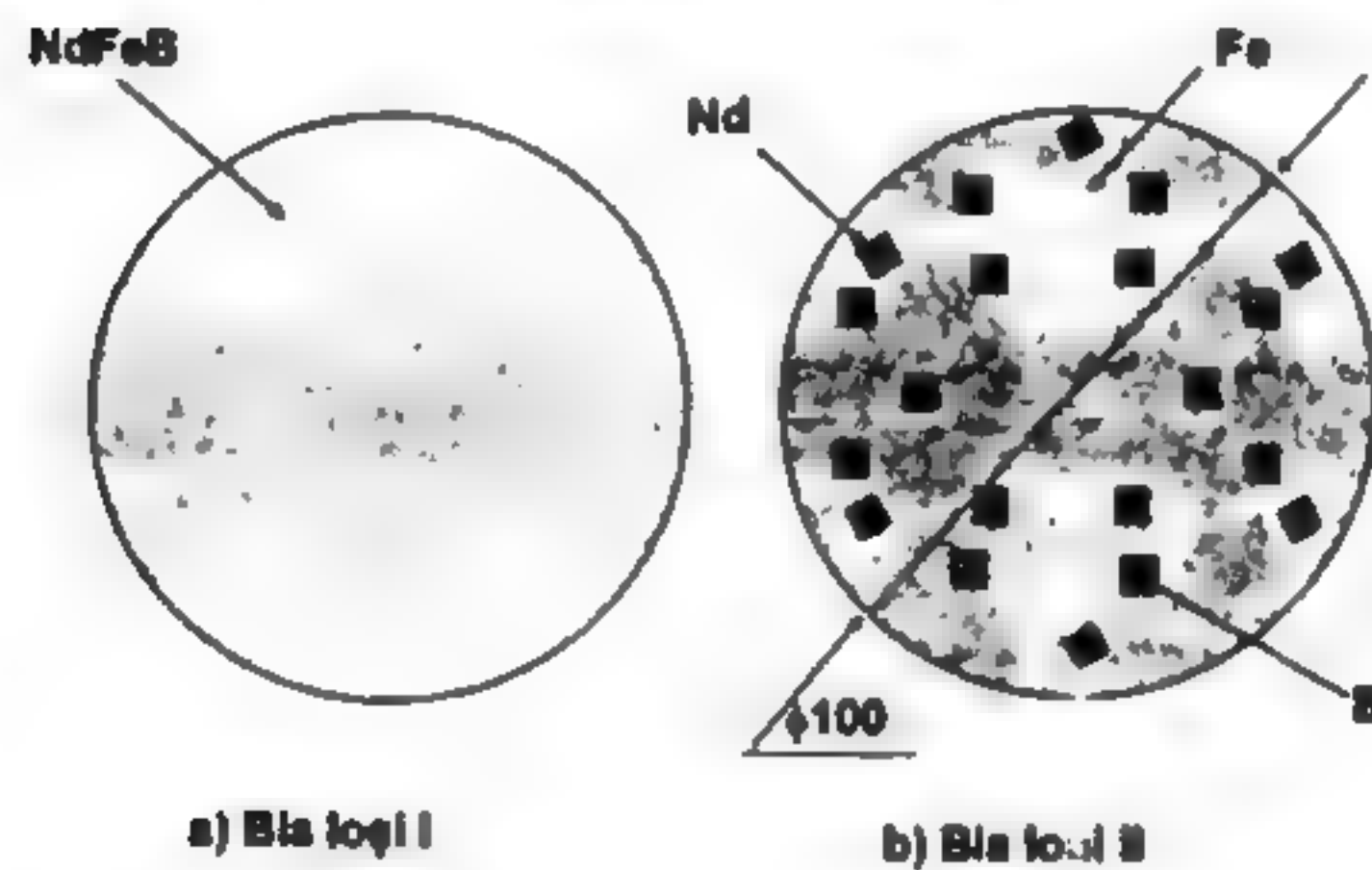
*** Thiết bị phún xạ RF**

Sơ đồ nguyên lý của hệ phún xạ được trình bày trên hình 3.1. Nguyên lý của phương pháp phún xạ dựa trên hiện tượng va chạm của các ion Ar^+ có năng lượng cao với các nguyên tử của chất rắn ở bia làm các nguyên tử này bật ra. Để quá trình phún xạ được ổn định và mẫu có cấu trúc tốt, năng lượng của các ion Ar^+ có giá trị nằm trong khoảng $400 \div 800$ eV, trong khi đó các nguyên tử bề mặt bia có năng lượng liên kết vào khoảng $2 \div 10$ eV. Khi bắn ra các nguyên tử từ bia

có năng lượng trung bình vào khoảng $10 \div 40$ eV. Như vậy khoảng cách bia-đế có ảnh hưởng lớn đến năng lượng của các nguyên tử trong quá trình lắng đọng [3.6].



Hình 3.1: Sơ đồ nguyên lý hệ phún xạ RF [3.6]



Hình 3.2. (a) Bia Nd-Fe-B từ hợp kim Nd-Fe-B (b) Bia Nd-Fe-B từ miếng Fe và các miếng Nd, B [3.6]

*** Phương pháp chuẩn bị bia vật liệu**

Có 2 phương pháp chuẩn bị bia vật liệu để phun xạ màng Nd-Fe-B sau:

- * Bia Nd-Fe-B loại I. Được chế tạo từ hợp kim Nd-Fe-B đúc có thành phần mong muốn.

- * Bia Nd-Fe-B loại II. Được chế tạo từ miếng Fe có đường kính 100 mm, các miếng Nd và B được gắn bằng keo bạc lên bề mặt để thay đổi thành phần (Hình 4.2).

*** Đế dùng để lắng đọng màng**

Đế dùng để chế tạo màng được sử dụng khá đa dạng, thông thường bằng vật liệu phi từ để ít ảnh hưởng đến các phép đo từ của màng nghiên cứu. Đế được sử dụng phổ biến nhất là các phiến Si(100, 111, 110) tiêu chuẩn dùng trong công nghệ bán dẫn. Nguyên nhân do giá thành thấp so với các loại đế khác, đồng thời có thể phù hợp với các công nghệ tổ hợp khác như công nghệ MEMS (hệ vi điện cơ) và công nghệ vi mạch tổ hợp [3.6].

*** Xác định thành phần nguyên tử bằng phương pháp EDS**

Phương pháp EDS là một trong những phương pháp phân tích thành phần hoá học khá thông dụng, dựa trên hiện tượng phát xạ tia đặc trưng của nguyên tử khi tương tác với điện tử. Chùm tia điện tử được chiếu vào bề mặt mẫu làm bật ra các điện tử ở các lớp trong của các nguyên tử của mẫu tạo thành các mức trống. Các điện tử ở lớp ngoài nhảy vào chiếm chỗ các mức trống. Năng lượng chênh lệch khi các điện tử nhảy vào lớp trong được phát ra dưới dạng tia X đặc trưng cho nguyên tố đó.

*** Xác định thành phần nguyên tử bằng phương pháp phân tích phổ điện tử Auger.**

Phương pháp phân tích phổ điện tử Auger AES (AES - Auger Electron Spectroscopy) được phát hiện ra từ cuối những năm 1960 do nhà vật lý người Pháp - Pierre Auger. Nó là phương pháp phân tích bề mặt sử dụng phép phân tích năng lượng của các điện tử Auger (điện tử

có năng lượng thấp) được thoát ra từ nguyên tử trong quá trình kích thích bằng chùm điện tử.

Do các điện tử Auger là các điện tử năng lượng yếu nên phương pháp này chỉ phân tích thành phần trong khoảng vài nano mét trên bề mặt mẫu. Để phân tích thành phần sâu bên trong mẫu, người ta dùng kỹ thuật phân tích phổ Auger theo chiều sâu - AES depth profile. Sau khi phân tích lớp bề mặt, người ta dùng chùm ion năng lượng cao bắn phá (bóc) lớp bề mặt đi khoảng vài nano mét, sau đó tiếp tục phân tích phổ Auger như đã trình bày ở trên. Quá trình được lặp lại cho đến chiều sâu mong muốn (cỡ micro mét).

*** Phương pháp phân tích cấu trúc**

- Chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM), hiển vi lực nguyên tử (AFM). Các phép phân tích này dùng để khảo sát cấu trúc bề mặt.

- Chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Dùng để nghiên cứu vi cấu trúc và kích thước hạt của mẫu.

- Phân tích thành phần pha bằng nhiễu xạ tia X.

*** Phương pháp nghiên cứu tính chất từ**

Các phương pháp đo tính chất từ của các mẫu được thực hiện trên máy VSM: D880 có từ trường cực đại 15 kOe và độ nhạy 10^{-5} emu, máy Lakeshore -USA có từ trường cực đại 22 kOe và độ nhạy 10^{-5} emu hoặc bằng phép đo từ trên thiết bị SQUID có từ trường cực đại > 50 kOe.

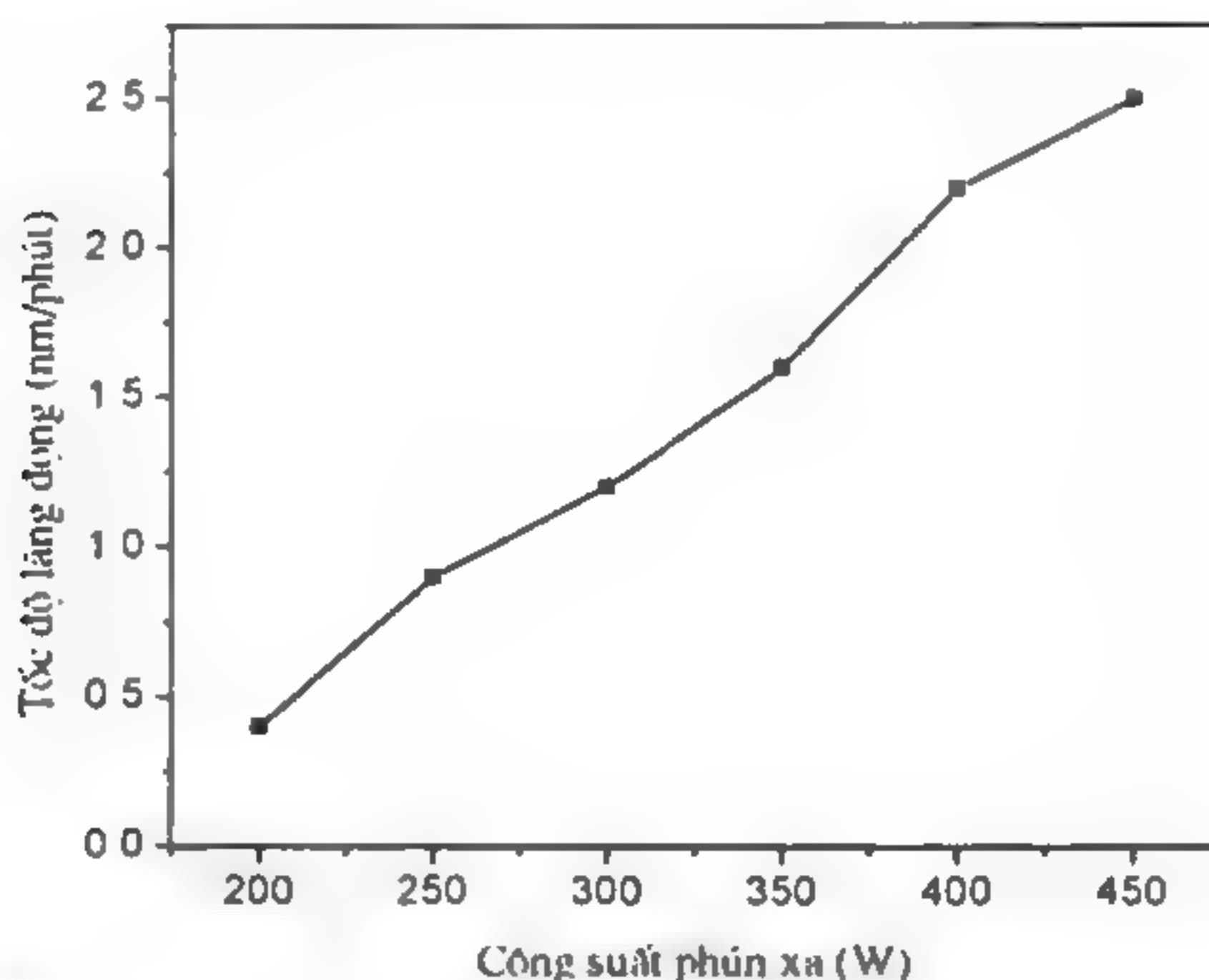
3.4 Cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B đơn lớp

3.4.1 Màng Nd-Fe-B chế tạo trên hệ phún xạ catot với tốc độ lắng đọng thấp và chân không thấp [3.6, 3.7]

*** Khảo sát tốc độ lắng đọng màng**

- Tốc độ lắng đọng lớp Mo (v_{Mo})

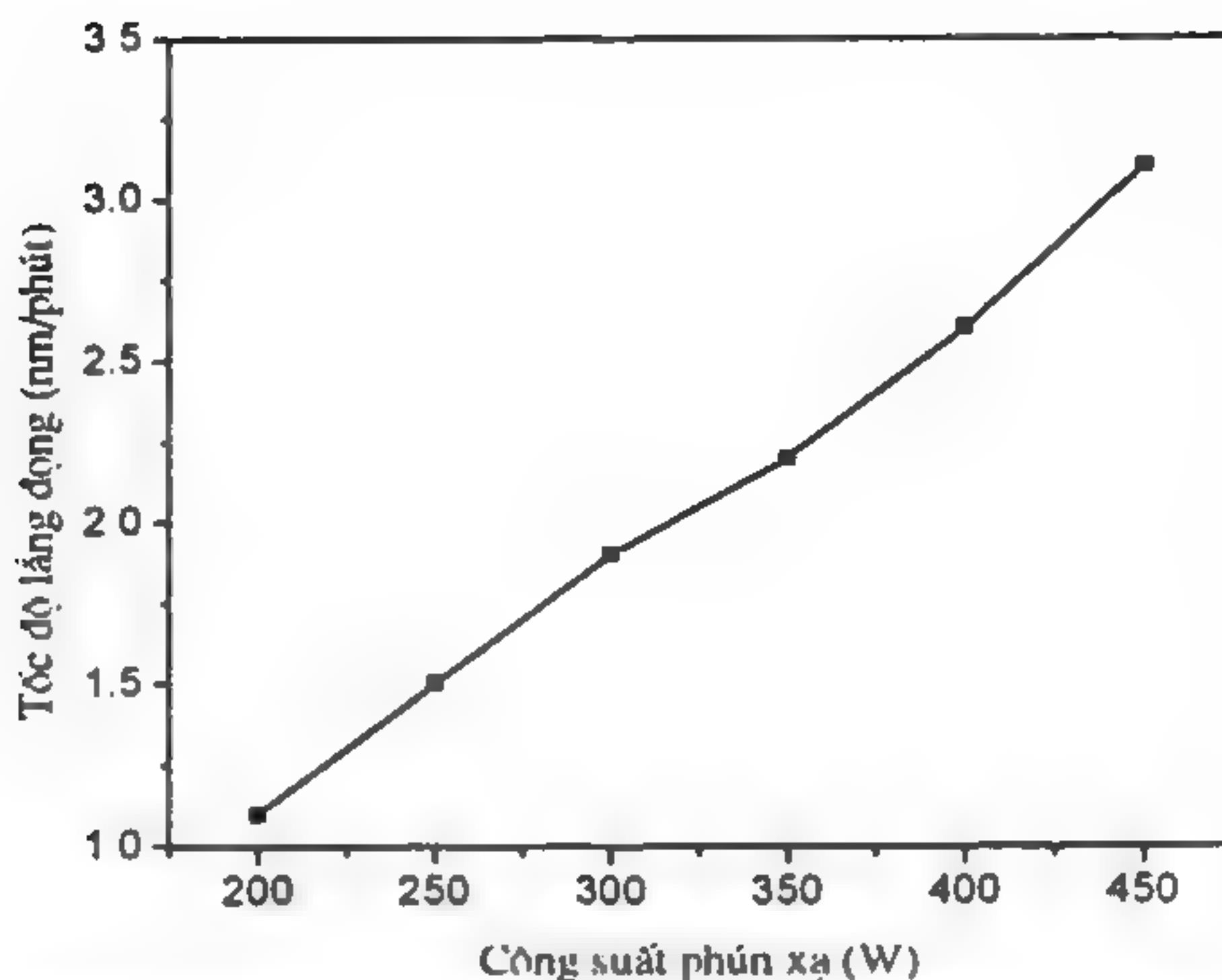
Tốc độ lắng đọng lớp Mo được khảo sát với điều kiện phún xạ được duy trì: khoảng cách bia - đế là 8 cm và áp suất $P_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr, nhiệt độ đế ở nhiệt độ phòng. Công suất phún xạ thay đổi từ 200 W đến 450W với mỗi bước là 50W. Thời gian phún xạ cho mỗi mẫu được duy trì 1 giờ. Chiều dày mẫu được đo bằng phương pháp vạch mũi dò α - step. Tốc độ lắng đọng trung bình (nm/phút) được tính bằng tổng chiều dày chia cho thời gian phún xạ (60 phút). Sự phụ thuộc của v_{Mo} vào công suất phún xạ được trình bày trên hình 3.3. Kết quả cho thấy v_{Mo} gần như tỷ lệ tuyến tính với công suất phún xạ.



Hình 3.3. Sự phụ thuộc của tốc độ lắng đọng màng Mo vào công suất phún xạ [3.6]

- Tốc độ lắng đọng lớp Nd-Fe-B ($v_{Nd-Fe-B}$).

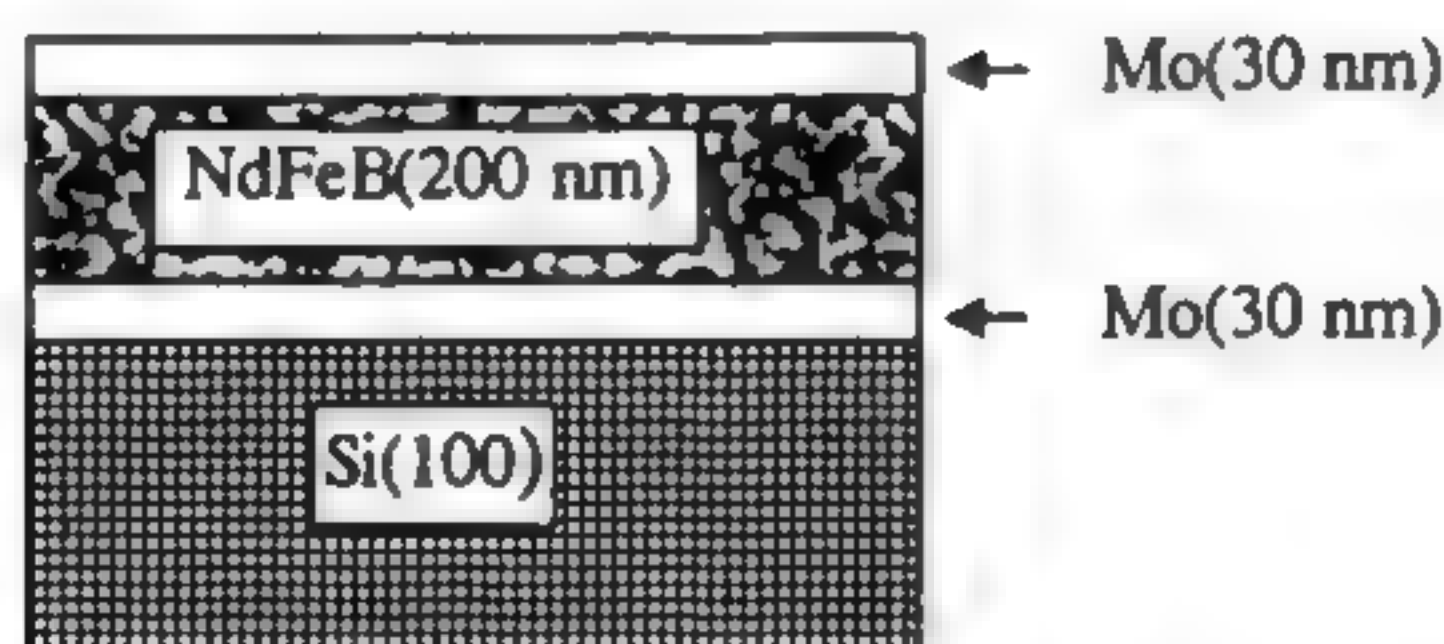
Chế độ phún xạ để khảo sát $v_{Nd-Fe-B}$ được dùng như đối với lớp Mo với số miếng Nd ($5 \times 5 \times 1$ mm) thêm vào trên bề mặt bia $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ là 6. Sự phụ thuộc của $v_{Nd-Fe-B}$ vào công suất phún xạ được trình bày trên hình 3.4. Ta thấy rằng $v_{Nd-Fe-B}$ lớn hơn so với v_{Mo} ứng với cùng công suất. Điều này có thể do trong thành phần của Nd-Fe-B có chứa chủ yếu nguyên tố Fe mà có hiệu suất phún xạ (bằng 1,1) lớn hơn so với Mo (bằng 0,8).



Hình 3.4. Sự phụ thuộc của tốc độ lắng đọng màng Nd-Fe-B vào công suất phún xạ [3.6][3.7]

- Thành phần của màng

Màng để khảo sát thành phần được chế tạo theo sơ đồ trình bày trên hình 3.5. Chiều dày lớp đệm và lớp bảo vệ bằng Mo cố định bằng 30 nm. Chiều dày lớp Nd-Fe-B được cố định bằng 200 nm.



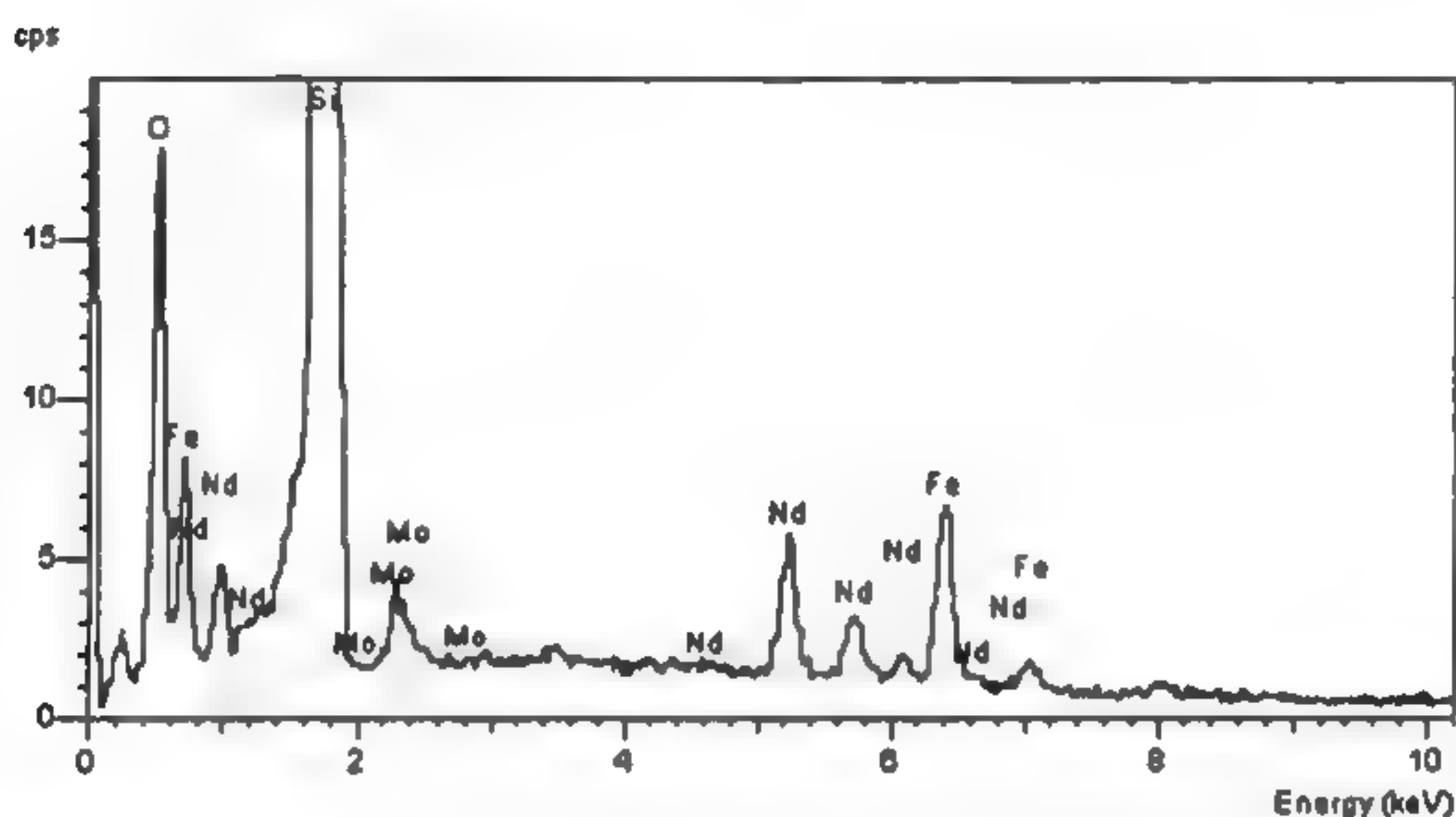
Hình 3.5. Sơ đồ chế tạo màng NdFeB [3.6]

Việc tính toán hiệu suất phún xạ đối với bia hợp kim là rất khó khăn, nên các mẫu màng được phân tích EDS ở chế độ phún xạ nhất định: công suất 400W, áp suất $P_{Ar} = 5 \cdot 10^{-3}$ Torr, và thay đổi số lượng miếng Nd trên bia (mỗi miếng Nd cắt theo hình dải quạt có góc khoảng 5 độ). Phương pháp phân tích thành phần bằng EDS không

xác định được nguyên tố B, vì vậy người ta thường quan tâm đến tỷ lệ giữa Nd và Fe. Tỷ lệ thành phần Nd/Fe thay đổi theo số lượng miếng Nd được trình bày trên bảng 3.1. Kết quả trên bảng 3.1 cho thấy thành phần Nd trên màng tăng khi số miếng Nd trên đế tăng, tỷ lệ Nd/Fe = 21/79 và 24/76 là khá phù hợp để thu được màng có tính chất từ tốt.

Bảng 3.1. Tỷ lệ thành phần Nd/Fe phụ thuộc vào số miếng Nd [3.6]

Số miếng Nd	Tỷ lệ Nd/Fe
0	16/84
4	21/79
6	24/76
8	28/72



Hình 3.6. Giản đồ EDS mẫu màng

Si/Mo(30nm)/NdFeB(200nm)/Mo(30nm), phân tích trên bề mặt [3.6, 3.7]

Hình 3.6 trình bày giản đồ EDS của mẫu màng với số miếng Nd bằng 6 (Nd/Fe = 24/76). Trên giản đồ ta thấy các vạch đặc trưng của Nd, Fe, Mo (lớp đệm, bảo vệ), Si (đế) và của O khá rõ tại 2,5 keV. Vạch của B không quan sát được do nằm trong vùng năng lượng quá

thấp. Sự có mặt của O trên giản đồ EDS cho thấy có thể một phần Nd đã bị ôxy hoá trong quá trình lắng đọng do chân không cơ sở chưa đủ cao.

* Tính chất từ của màng

Tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B sau phún xạ và sau khi ủ ở 650°C trong 30 phút với các tỷ lệ thành phần Nd/Fe khác nhau đo theo phương song song với màng được trình bày trên bảng 3.2.

Kết quả trên bảng 3.2 cho thấy màng sau khi phún xạ có tính chất từ mềm. Sau khi ủ lực kháng từ, từ dư và tích năng lượng từ tăng đáng kể đối với các mẫu có tỷ lệ thành phần Nd/Fe > 16/84. Điều đó cho thấy đã có sự hình thành pha từ cứng trong màng sau khi ủ. Nhưng có thể tỷ lệ pha từ cứng còn thấp nên chưa xác định được chính xác bằng giản đồ XRD.

Bảng 3.2. Sự phụ thuộc của tính chất từ của màng Nd-Fe-B sau phún xạ và sau khi ủ. M_r - từ dư, M_s - Từ độ bão hoà, H_c - Lực kháng từ, $(BH)_{max}$ - tích năng lượng từ cực đại [3.6]

Tỷ lệ Nd/Fe	Sau phún xạ				Sau khi ủ			
	M_r (kG)	M_s (kG)	H_c (Oe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)	M_r (kG)	M_s (kG)	H_c (kOe)	$(BH)_{max}$ (MGOe)
16/84	0,3	10,2	30	0	3,7	10,1	0,4	0,3
21/79	0,4	9,6	32	0	4,2	9,3	1,3	1,5
24/76	0,6	9,2	36	0	4,4	9,1	1,6	1,6
28/72	0,5	8,4	45	0	3,8	8,2	1,5	1,3

Các kết quả chế tạo màng từ từ bia loại I trên hệ phún xạ Alcatel cho thấy bước đầu đã chế tạo được màng Nd-Fe-B có tỷ lệ thành phần Nd/Fe như mong muốn và màng có tính chất từ cứng. Tuy nhiên các thông số từ cứng còn thấp hơn nhiều so với các kết quả đã được công bố trên thế giới đối với hệ màng mỏng Nd-Fe-B. Nguyên nhân này có thể được giải thích do vật liệu chế tạo bia có độ sạch thấp, thiết bị có chân không cơ sở thấp và tốc độ lắng đọng màng thấp dẫn đến màng bị ôxy hoá trong quá trình lắng đọng.

3.4.2 Màng Nd-Fe-B chế tạo trên hệ phún xạ catot với tốc độ lắng đọng cao và chân không cao

Mối liên hệ giữa vi cấu trúc và tính chất từ luôn là vấn đề đặc biệt được quan tâm của các nhà nghiên cứu về vật liệu từ nói chung và trong màng mỏng từ nói riêng. Đối với hợp kim hai nguyên như hệ SmCo, FePt, PtCo... việc khống chế thành phần hoá học, thành phần pha của hợp kim là tương đối dễ. Tuy nhiên, đối với các hợp kim hệ 3 nguyên như SmFeN, Nd-Fe-B thì việc khống chế thành phần hoá học và thành phần pha trở nên phức tạp hơn rất nhiều. Đặc biệt là trong hệ hợp kim Nd-Fe-B, bởi vì trong thành phần của chúng, nguyên tố B là nguyên tố rất nhẹ nên việc nấu luyện (lắng đọng) hợp kim và phân tích thành phần thường gặp nhiều khó khăn. Nguyên tố Nd là nguyên tố dễ bị ô xi hoá bởi môi trường trong quá trình chế tạo hợp kim. Vì vậy, nghiên cứu về sự ảnh hưởng các thông số công nghệ chế tạo đến vi cấu trúc như thành phần pha, hình dạng, kích thước hạt và mối liên hệ của chúng đến tính chất từ của màng mỏng và băng ngòi nhanh Nd-Fe-B đang được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm.

Tính chất từ như lực kháng từ (H_c), độ từ dư (M_r), tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{\max}$... ngoài phụ thuộc vào các thông số nội tại của pha 2:14:1 như hằng số dị hướng K , trường dị hướng H_A , từ độ bão hoà M_s ... còn phụ thuộc vào các tham số vi cấu trúc như hình dạng, kích thước, định hướng, phân bố hạt, mà nó lại được quyết định bởi các tham số công nghệ chế tạo như điều kiện phún xạ, thành phần, cấu trúc lớp, chiều dày, chế độ ủ... Vì vậy, để nghiên cứu kỹ về mối liên hệ mật thiết giữa vi cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B, các nhà nghiên cứu tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của từng tham số công nghệ chế tạo đã nêu trên.

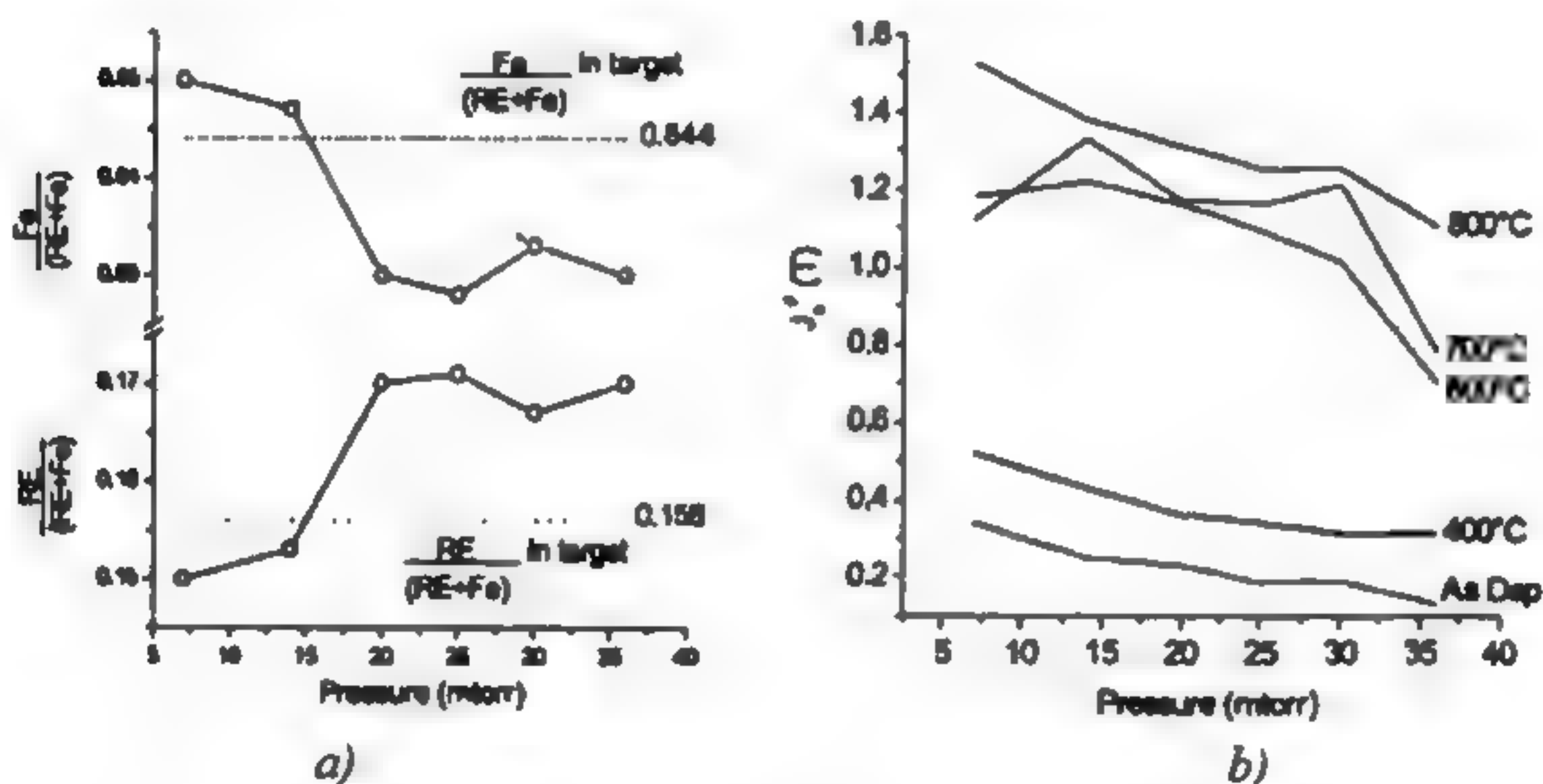
3.4.3 Ảnh hưởng của điều kiện phún xạ đến cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B

Điều kiện phún xạ là những thông số có hoặc không thể thay đổi được của thiết bị như: khoảng cách bia - đế, nhiệt độ đế, thành phần và áp suất khí, công suất phún xạ.

*Ảnh hưởng của áp suất phún xạ

Sự phụ thuộc của cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B vào áp suất phún xạ đã được tác giả L. Castaldi cùng cộng sự nghiên cứu [3.8]. Mẫu màng Nd-Fe-B được chế tạo trên đế Si(100) ở nhiệt độ phòng. Chiều dày lớp Nd-Fe-B khoảng 600 nm. Áp suất phún xạ thay đổi từ 7 đến 36 mTorr.

Sự phụ thuộc của tỷ phần thành phần Nd và Fe trên tổng số (Nd+Fe) được trình bày trên hình 3.7 a. Kết quả cho thấy khi tăng áp suất phún xạ, thành phần Nd tăng và Fe giảm mạnh trong khoảng áp suất phún xạ từ 7 đến 20 mTorr. Hình 3.7 b cho thấy từ độ bão hoà của các mẫu có xu thế giảm khi tăng áp suất phún xạ. Điều đó được giải thích do hàm lượng Fe, có từ độ bão hoà lớn, giảm [3.8].

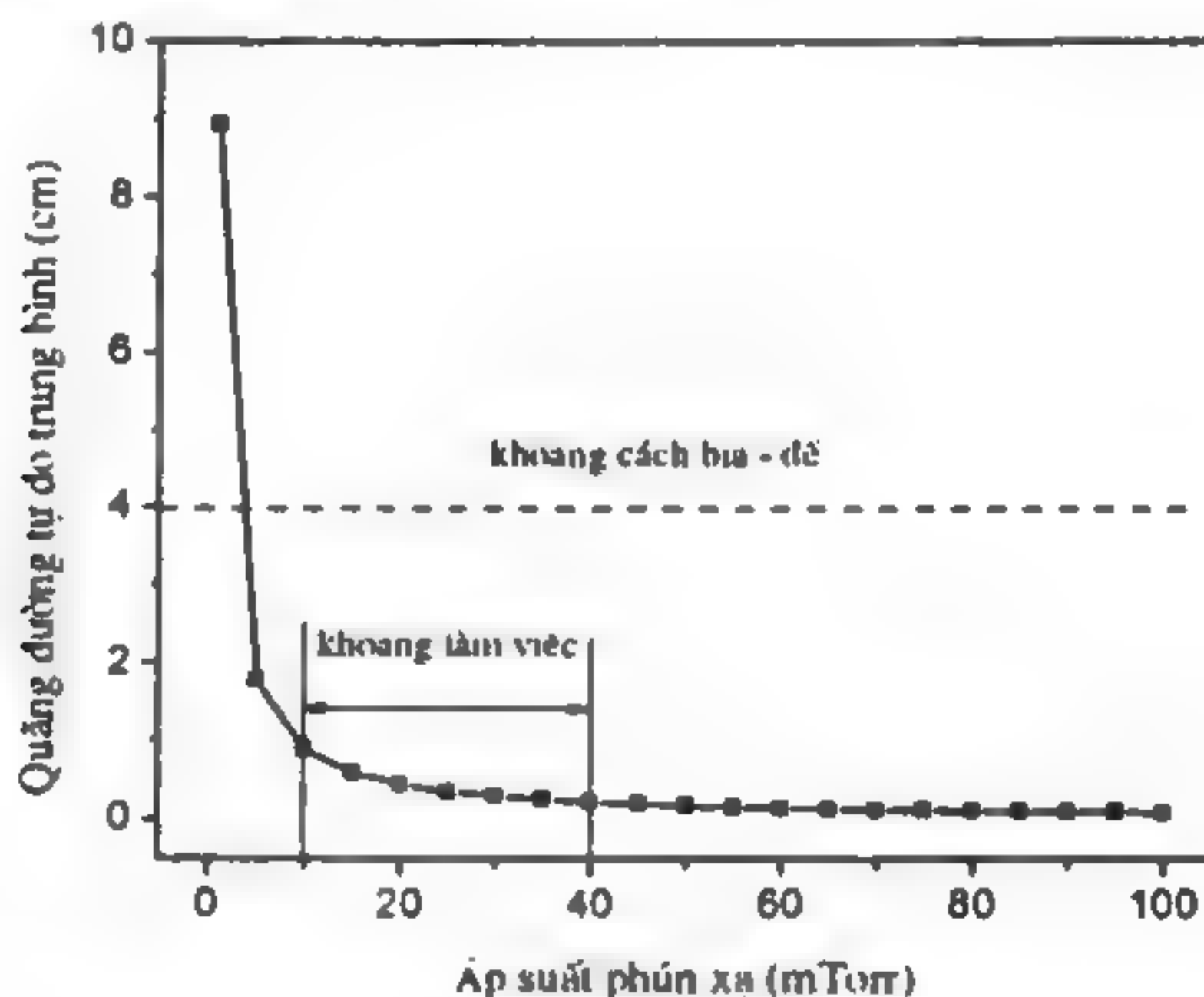


Hình 3.7. (a) Sự phụ thuộc của tỷ phần Nd/Fe và từ độ bão hoà J_s (được ủ ở nhiệt độ khác nhau) vào áp suất phún xạ [3.8]

Cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B phụ thuộc vào áp suất phún xạ cũng đã được các tác giả [3.8] nghiên cứu. Các mẫu nghiên cứu được chế tạo ở áp suất phún xạ trong khoảng từ 10 đến 40 mTorr và công suất duy trì ở 300 W. Khi P_A thay đổi, quãng đường tự do trung bình của các ion λ thay đổi theo công thức được đưa ra bởi Brunner.

$$\lambda(cm) = \frac{0,005}{0,56 \times P_{Ar}(Torr)} \quad (3.1)$$

Trên hình 3.8 là đồ thị sự phụ thuộc của λ vào P_{Ar} theo phương trình 3.1. Tại các giá trị áp suất thay đổi từ 10 mTorr đến 40 mTorr, quãng đường tự do trung bình của các ion Ar^+ thay đổi từ 0,89 cm đến 0,22 cm. Khi áp suất P_{Ar} thấp, quãng đường tự do của các ion Ar^+ lớn dẫn đến động năng lớn và động năng của các nguyên tử khi lắng đọng lớn, kết quả là màng có cấu trúc tốt hơn so với P_{Ar} cao. Tuy nhiên khi P_{Ar} quá thấp, quãng đường tự do quá lớn, số lượng các ion trong một đơn vị thể tích không đủ để va chạm tạo nên plasma. Trong hệ thiết bị phun xạ này, áp suất khí nhỏ hơn 5mTorr sẽ rất khó tạo plasma hoặc không ổn định. Khi áp suất khí quá cao (lớn hơn 50 mTorr), màu của chùm plasma bị thay đổi từ màu đỏ tía sang màu hồng, điều đó cho thấy rằng năng lượng của các ion đã giảm đi đáng kể dẫn tới màng thu được có cấu trúc không tốt.

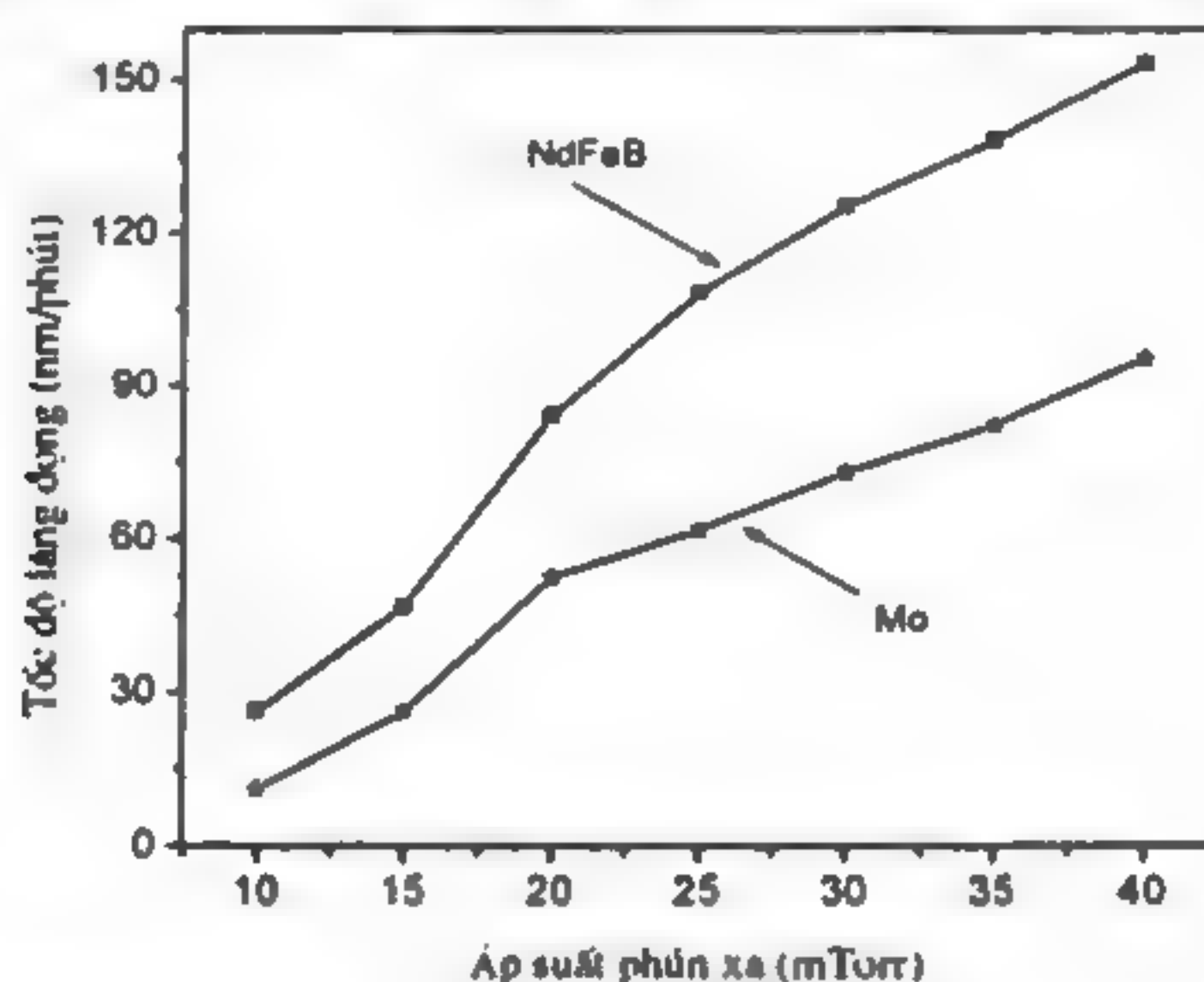


Hình 3.8. Đường cong phụ thuộc của quãng đường tự do trung bình vào áp suất phun xạ [3.6]

* Tốc độ lắng đọng lớp Mo (v_{Mo}) và Nd-Fe-B ($v_{Nd-Fe-B}$)

Các mẫu để khảo sát v_{Mo} và $v_{Nd-Fe-B}$ phụ thuộc vào P_{Ar} được phun xạ trong thời gian 5 phút với công suất duy trì ở 300W. Đường

cong phụ thuộc của v_{Mo} và $v_{Nd-Fe-B}$ vào P_{Ar} được trình bày trên hình 3.9. Từ hình 3.9 có thể thấy rằng v_{Mo} và $v_{Nd-Fe-B}$ luôn tăng trong dải áp suất khảo sát. Giá trị $v_{Nd-Fe-B}$ lớn hơn nhiều so với v_{Mo} ứng với cùng công suất phún xạ là do hiệu suất phún xạ của Fe lớn hơn của Mo.



Hình 3.9. Sự phụ thuộc của tốc độ lắng đọng v_{Mo} và v_{NdFeB} vào áp suất phún xạ với công suất duy trì ở 300W [3.6]

* Ảnh hưởng của áp suất phún xạ đến thành phần màng

Các mẫu để nghiên cứu ảnh hưởng của áp suất phún xạ đến thành phần, vi cấu trúc và tính chất từ được chế tạo theo cấu trúc: Si/Mo(20nm)/Nd-Fe-B(1200nm)/Mo(30nm) với công suất duy trì ở 300W. Nhìn chung, luôn có sự sai khác giữa thành phần màng và thành phần bia phún xạ. Sự sai khác này là do hiệu suất phún xạ của các nguyên tố khác nhau. Tuy nhiên, trong hầu hết các trường hợp, sự sai khác này là không nhiều. Kết quả phân tích thành phần màng được chỉ ra trên bảng 3.3 và hình 3.10.

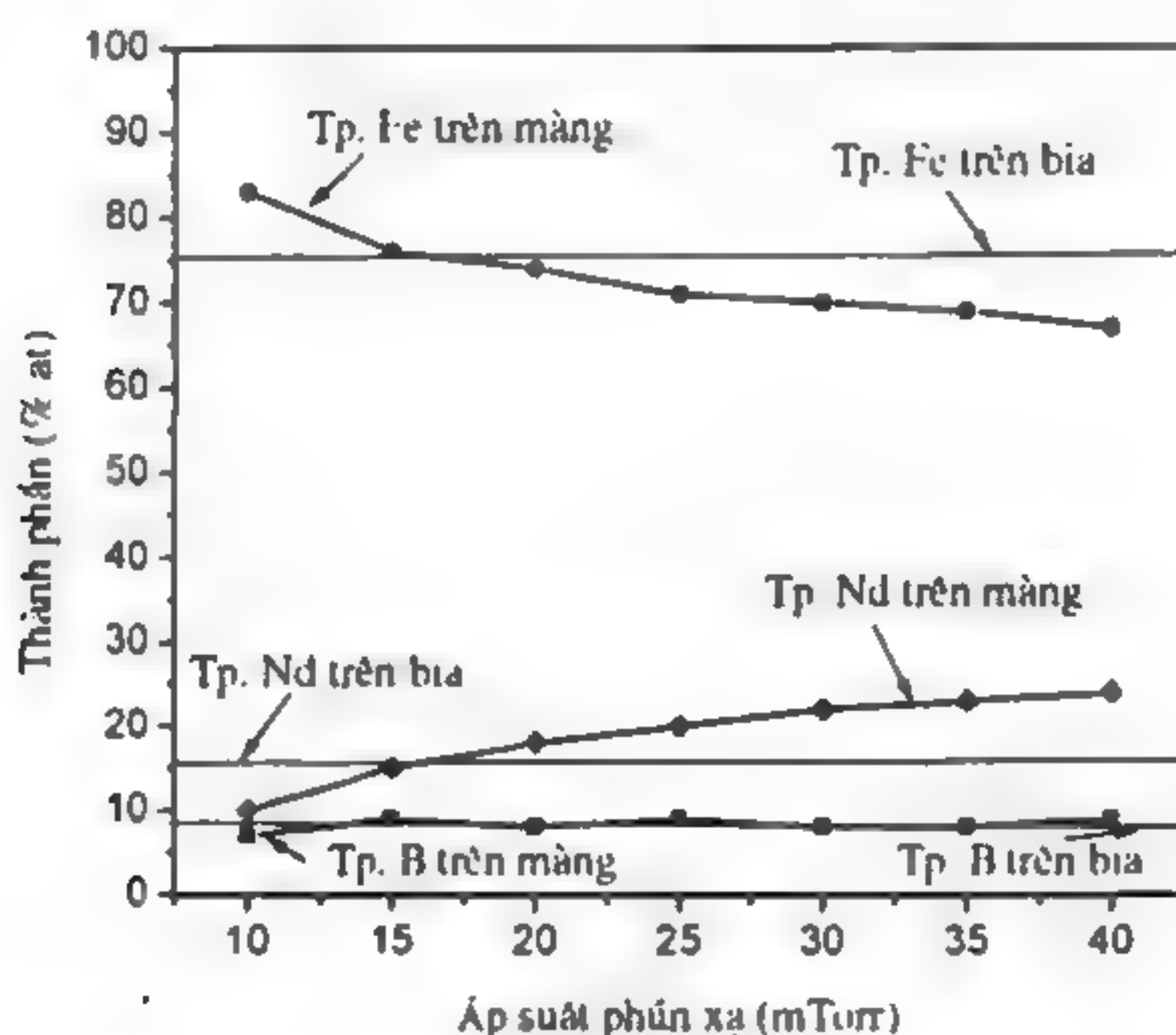
Có thể thấy rằng thành phần của Nd tăng, Fe giảm và B hầu như không đổi khi tăng áp suất. Thành phần của màng gần với thành phần của bia nhất khi $P_A = 15$ mTorr. Sự thay đổi thành phần màng khi thay đổi áp suất phún xạ có thể do các nguyên nhân sau:

- * năng lượng bắn phá của các ion Ar thay đổi khi P_{Ar} thay đổi, dẫn đến hiệu suất phún xạ thay đổi.

* thay đổi góc tới của các ion Ar khi tiếp xúc với bề mặt bia. Khi P_{Ar} cao hơn, có nghĩa là các ion Ar va chạm nhiều hơn dẫn đến góc tới trung bình sẽ tăng. Hiệu suất phun xạ tăng khi góc tới nằm trong khoảng 60 đến 80°.

Bảng 3.3. Sự phụ thuộc của thành phần màng Nd-Fe-B vào áp suất phun xạ [3.6]

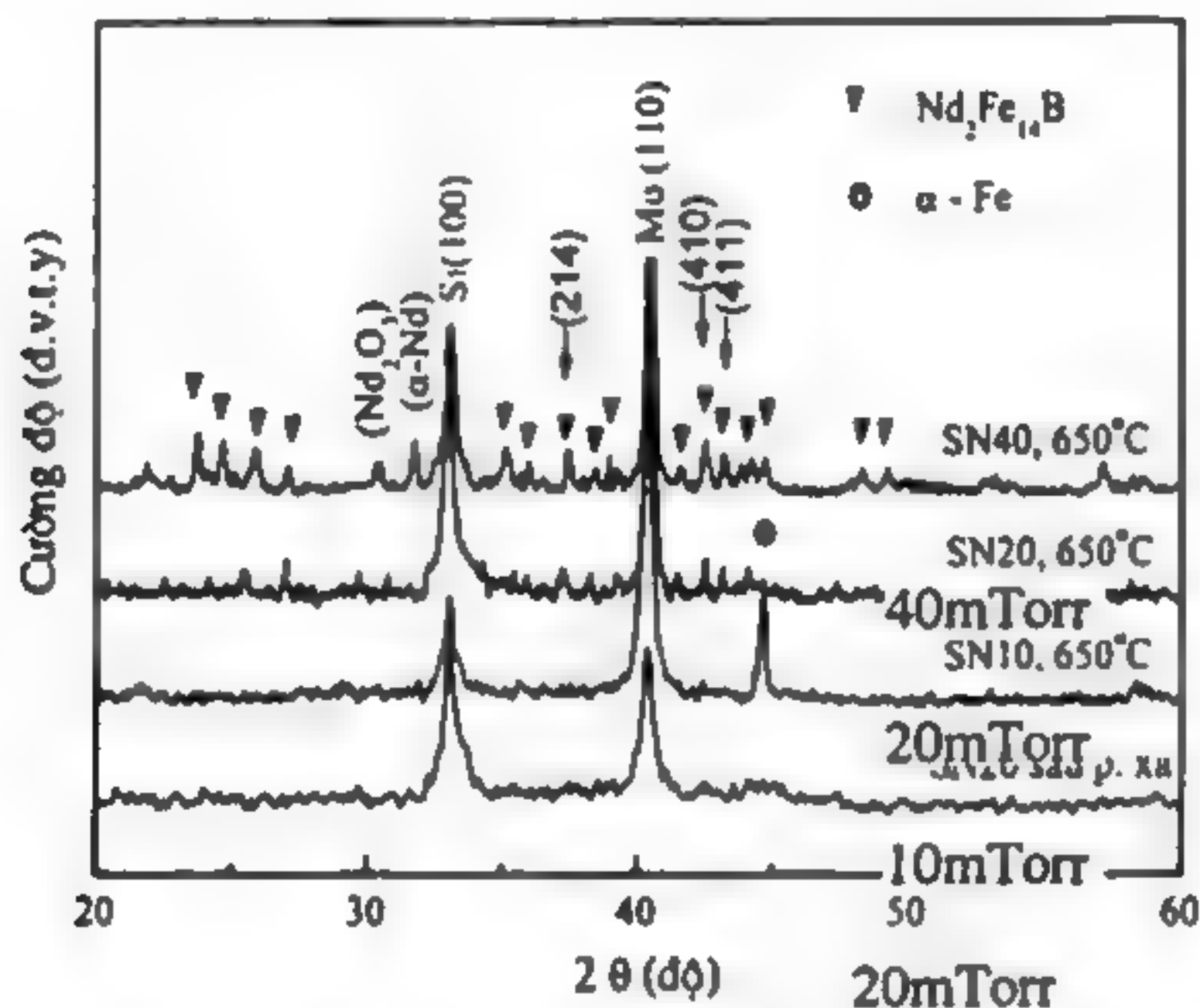
Mẫu	Áp suất phun xạ (mTorr)	Hàm lượng (% nguyên tử)			Tỷ lệ Nd/Fe
		Nd	Fe	B	
SN10	10	10	83	7	0,12
SN15	15	15	76	9	0,20
SN20	20	18	74	8	0,24
SN25	25	20	71	9	0,28
SN30	30	22	70	8	0,31
SN35	35	23	69	8	0,33
SN40	40	24	67	9	0,36



Hình 3.10. Sự phụ thuộc của thành phần màng vào áp suất phun xạ, thành phần trên bia được đưa ra để so sánh [3.6]

* Ảnh hưởng của áp suất phún xạ đến vi cấu trúc

Giản đồ XRD của các mẫu được phún xạ ở áp suất $P_{Ar} = 10$ mTorr đến 40 mTorr sau khi ủ ở 650°C được trình bày trên hình 3.11. Mẫu phún xạ ở 20 mTorr sau phún xạ cũng được đưa ra để so sánh. Kết quả cho thấy mẫu sau phún xạ chỉ có các vạch đặc trưng của Mo và Si trên giản đồ nhiễu xạ XRD. Điều đó cho thấy lớp Nd-Fe-B ở trạng thái vô định hình. Về nguyên tắc, các kim loại và hợp kim khi được làm nguội với tốc độ cao (tốc độ nguội tới hạn) đều đông rắn ở trạng thái vô định hình. Tuy nhiên, tốc độ nguội tới hạn của các kim loại đơn chất (sạch) cao hơn nhiều so với hợp kim. Chính vì vậy, lớp Mo đệm và bảo vệ ngay sau khi phún xạ đã được tinh thể hoá định hướng theo mặt (110). Đối với lớp Nd-Fe-B, sau phún xạ có cấu trúc vô định hình.



Hình 3.11. Giản đồ XRD của các mẫu phún xạ ở các áp suất khác nhau sau khi ủ ở 650°C . Mẫu $P_{Ar} = 20\text{mTorr}$ sau phún xạ cũng được đưa ra để so sánh [3.6]

Mẫu $P_{Ar} = 10$ mTorr sau khi ủ xuất hiện vạch $\alpha\text{-Fe}$ ở góc $2\theta = 44,5^\circ$ và không có các vạch đặc trưng của pha 2:14:1. Nguyên nhân này có thể giải thích do trong màng có thành phần Fe cao và Nd thấp, vì vậy sau phún xạ, màng đã có thể có các tinh thể $\alpha\text{-Fe}$ có kích

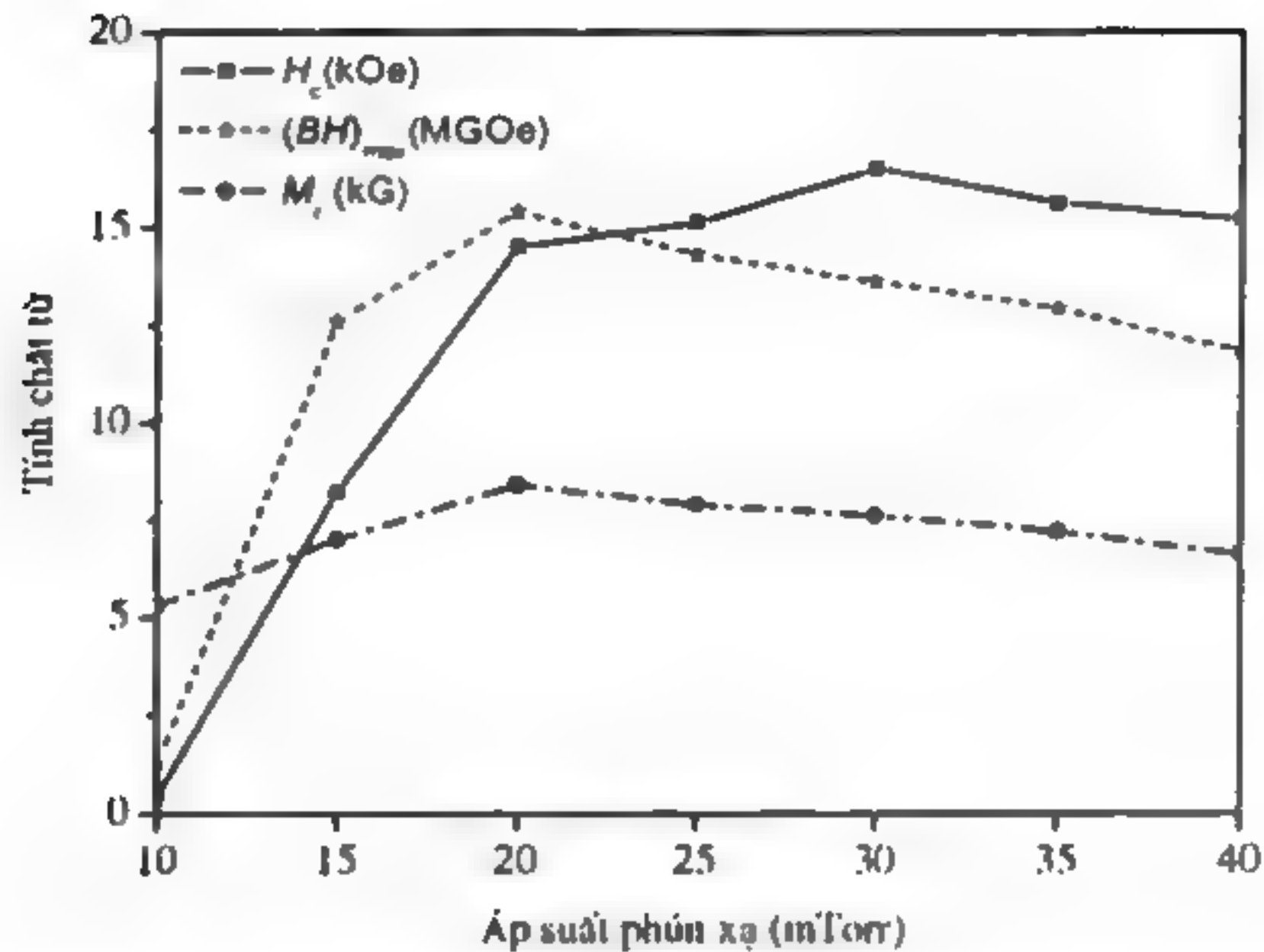
thước rất nhỏ (không xuất hiện trên giản đồ XRD). Kích thước vi tinh thể α - Fe được lớn lên trong quá trình ủ, vì vậy đã xuất hiện trên giản đồ XRD.

Với $P_{Ar} = 20$ mTorr, sau khi ủ chỉ có các vạch đặc trưng của pha 2:14:1, cho thấy cấu trúc màng dường như đơn pha. Tuy nhiên, so sánh thành phần Nd trong mẫu này (~20 %) lớn hơn rất nhiều so với thành phần Nd trong pha 2:14:1 (~11,76%). Như vậy trong màng sẽ bao gồm các pha khác có chứa Nd mà không xác định được bằng giản đồ XRD thông thường do sự chồng vạch hoặc thiết bị không đủ độ nhạy. Cường độ các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 tăng mạnh đối với mẫu $P = 40$ mTorr sau khi ủ, đồng thời xuất hiện các vạch đặc trưng của pha Nd_2O_3 và α - Nd ở các góc 2θ bằng $30,5^\circ$ và $31,6^\circ$. Sự xuất hiện các pha Nd_2O_3 và α - Nd là do hàm lượng Nd cao (~ 25%) nên một phần bị ôxy hoá trong quá trình ủ.

*** Ảnh hưởng của áp suất phún xạ đến tính chất từ**

Đường cong phụ thuộc của tính chất từ của các mẫu, được ủ ở $650^\circ C$, vào áp suất phún xạ P_{Ar} được trình bày trên hình 3.12. Nhận thấy rằng, ban đầu H_c tăng sau đó giảm khi tăng áp suất. Nguyên nhân tăng của H_c do sự xuất hiện của pha từ cứng 2:14:1 và hình thành pha giàu Nd xen kẽ làm các tâm hãm dịch chuyển vách đô men trong quá trình đảo từ. Tiếp tục tăng $P_{Ar} > 30$ mTorr sẽ làm giảm H_c có thể do sự hình thành nên các pha ôxit đất hiếm, điều đó có thể thấy trên giản đồ XRD hình 3.11 đối với mẫu $P_{Ar} = 40$ mTorr. Đối với M_r , nguyên nhân tăng khi P_{Ar} tăng từ 10 đến 20 mTorr cũng là do sự có mặt của pha 2:14:1. Tuy nhiên, M_r giảm đáng kể khi tiếp tục tăng $P_{Ar} > 20$ mTorr. Nguyên nhân có thể do:

- + Áp suất phún xạ cao dẫn đến tốc độ lắng đọng cao làm cho màng có cấu trúc nhiều sai hỏng, mật độ thấp.
- + Áp suất phún xạ cao dẫn đến hàm lượng khí Ar trong mẫu tăng, tăng mật độ lỗ xốp.
- + Hàm lượng pha phi từ (giàu Nd) tăng khi tăng áp suất.



Hình 3.12. Đường cong phụ thuộc của tính chất từ của các mẫu màng (ủ TA 650) vào áp suất phún xạ [3.6]

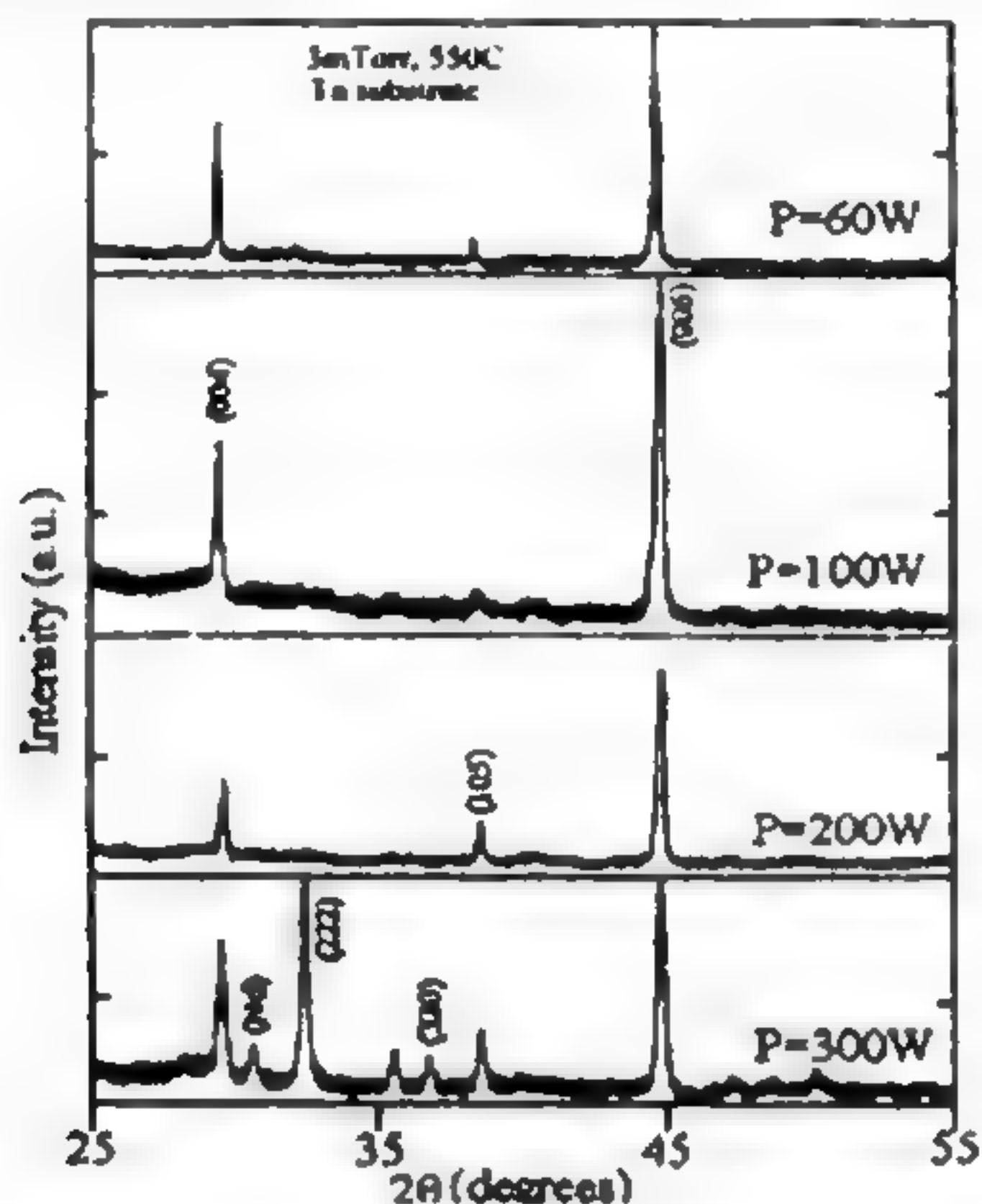
Sự phụ thuộc của $(BH)_{max}$ vào áp suất chủ yếu tuân theo M_r , giá trị đạt cực đại bằng 15,4 MGoe tại từ trường đo 22 kOe ở áp suất phún xạ $P_{Ar} = 20$ mTorr.

Như vậy, có thể thấy rằng vi cấu trúc và tính chất từ của màng sau khi ủ phụ thuộc rất rõ ràng vào áp suất phún xạ. Với áp suất phún xạ nhỏ hơn hoặc bằng 10 mTorr, sau khi ủ không thu được pha từ cứng 2:14:1, màng mỏng có tính chất từ mềm. Khi áp suất phún xạ lớn hơn 10 mTorr, cấu trúc của màng sau khi ủ bao gồm chủ yếu pha 2:14:1 là nguyên nhân tạo nên tính chất từ cứng của màng. Tuy nhiên, khi tăng áp suất quá cao làm cho động năng của các ion Ar^+ giảm, dẫn đến động năng của các nguyên tử khí lắng đọng giảm sẽ tạo nên các lỗ xốp chứa khí Ar, kết quả là cấu trúc màng bị phá hủy làm giảm tính chất từ của mẫu.

* Ảnh hưởng của công suất phún xạ

Hình 3.13 trình bày giản đồ XRD của các mẫu màng Nd-Fe-B được chế tạo ở công suất khác nhau. Chúng ta có thể thấy rằng các mẫu được chế tạo ở công suất 30 W và 100 W hầu như chỉ xuất hiện các vạch (004) và (006) của pha 2:14:1. Điều đó cho thấy màng có cấu trúc dị hướng vuông góc. Tuy nhiên, khi tăng công suất phún xạ lên

300 W, các vạch (105) và (222) cũng đã xuất hiện rõ nét. Tính chất cấu trúc dị hướng vuông góc của màng giảm đi. Nguyên nhân được giải thích do khi tăng công suất phun xạ đã làm tăng tốc độ lắng đọng, dẫn đến định hướng tinh thể 2:14:1 trong màng bị "rối loạn".

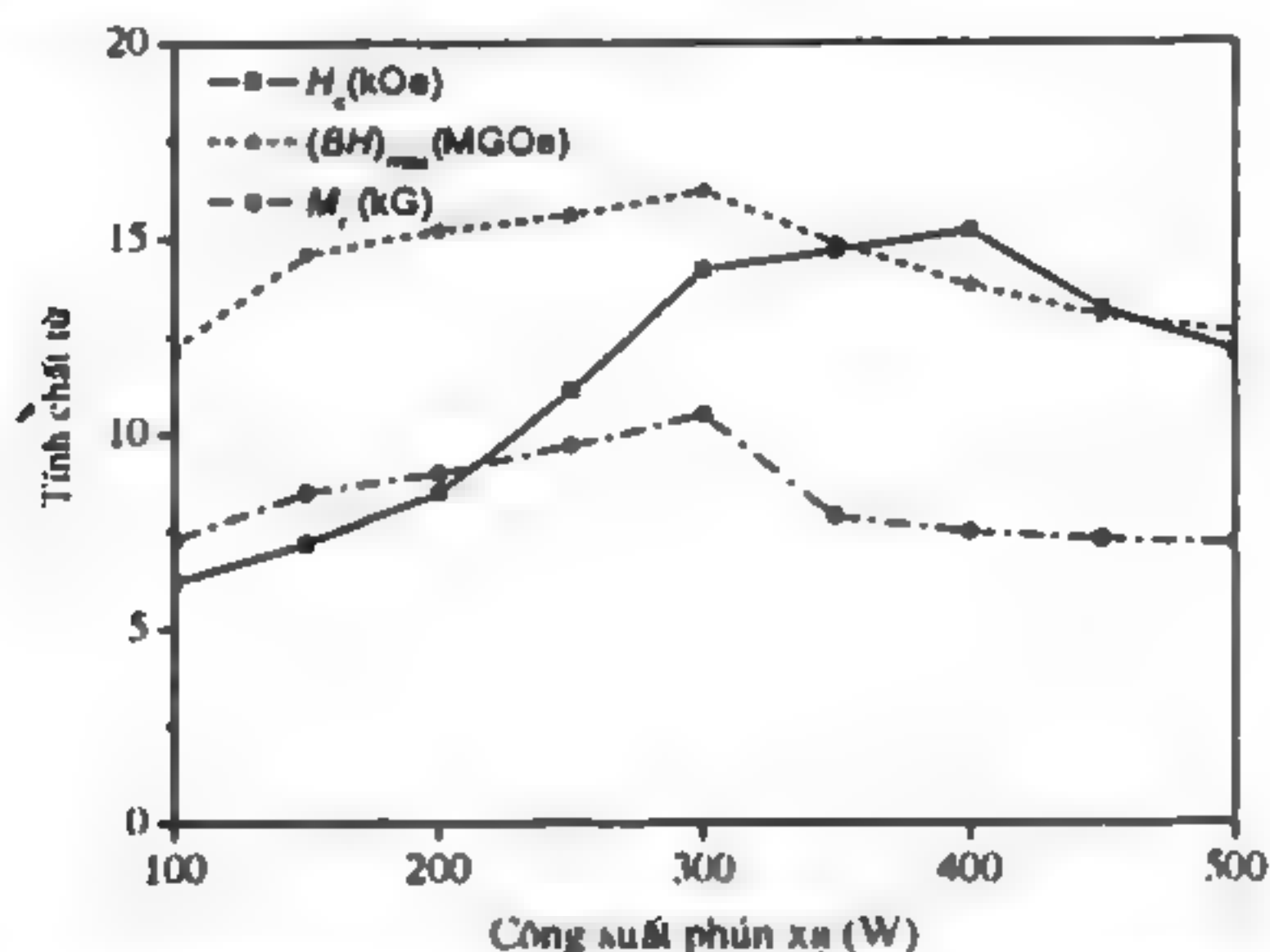


Hình 3.13. Giản đồ XRD của các mẫu màng NdFeB được chế tạo ở công suất khác nhau [3.8]

Sự ảnh hưởng của công suất phun xạ P_{sp} thay đổi từ 100W đến 500 W cũng đã được các tác giả [3.6] nghiên cứu. Mẫu sau khi phun xạ được ủ ở 650°C.

Hình 3.14 trình bày sự phụ thuộc của tính chất từ vào công suất phun xạ. Khi tăng P_{sp} , động năng của các nguyên tử phun xạ khi lắng đọng tăng. Do đó màng được hình thành với cấu trúc tốt hơn dẫn đến tính chất từ tăng. Tuy nhiên, công suất quá cao dẫn đến tăng nhiệt độ của bia, làm tăng bức xạ nhiệt từ bia dẫn đến plasma không ổn định, đồng thời có thể xảy ra hiện tượng phun xạ ngược của các nguyên tử lắng đọng. Ngoài ra, công suất quá lớn cũng sẽ dẫn đến làm tăng độ xốp của màng. Kết quả là màng thu được có cấu trúc không tốt là

nguyên nhân giảm tính chất từ của mẫu. Công suất tối ưu cho H_c và $(BH)_{max}$ tại từ trường đo 22 kOe là khác nhau, trong đó M_r và $(BH)_{max}$ đạt giá trị cực đại bằng 8,5 kG và 15,4 MGOe khi $P_{sp} = 300$ W, H_c đạt cực đại bằng 15,2 kOe khi $P_{sp} = 400$ W.

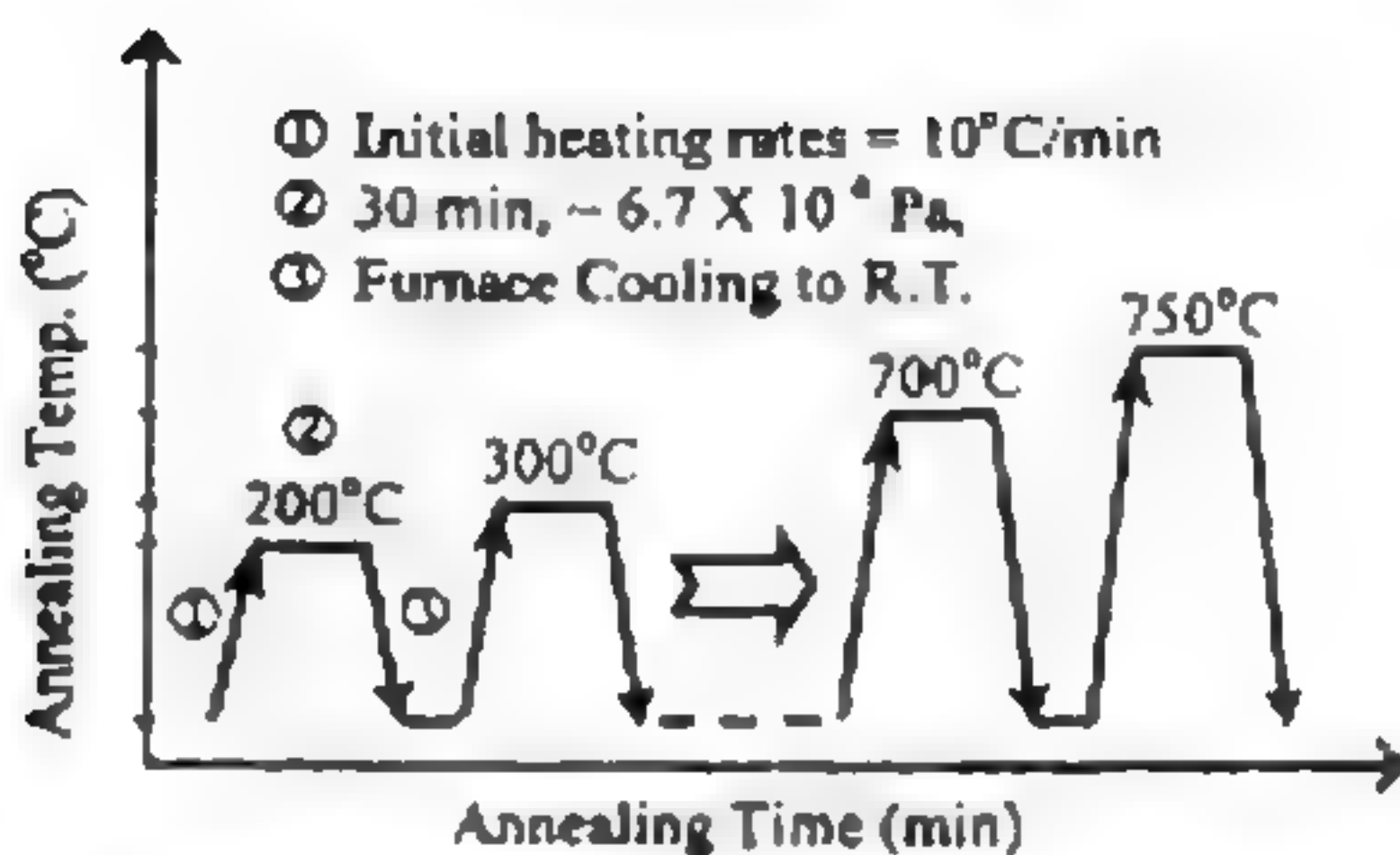


Hình 3.14. Đường cong phụ thuộc tính chất từ của màng NdFeB vào công suất phun xạ [3.6]

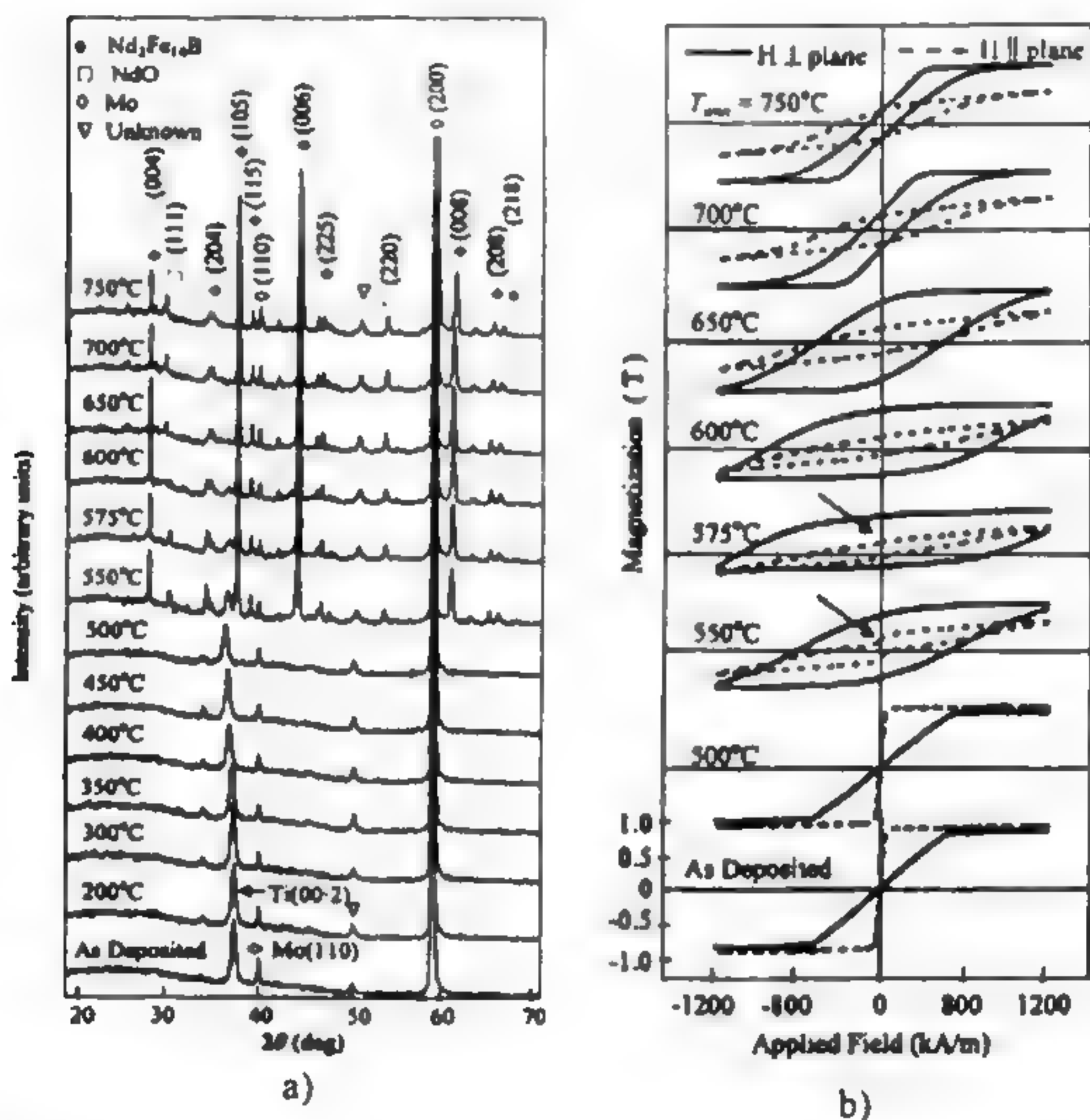
* Ảnh hưởng của điều kiện ủ

Màng Nd-Fe-B sau phun xạ trên đế ở nhiệt độ phòng đều có cấu trúc vô định hình và có tính từ mềm. Vì vậy để thu được màng có tính chất từ cứng nhất thiết phải tạo phản ứng chuyển pha: vô định hình - tinh thể 2:14:1. Cho đến nay phương pháp duy nhất được áp dụng là ủ nhiệt. Nhìn chung, nhiệt độ ủ tối ưu thường nằm xung quanh nhiệt độ hình thành pha 2:14:1 [3.9]. Tuy nhiên, sự ảnh hưởng của tốc độ tăng nhiệt lại có ảnh hưởng lớn đến vi cấu trúc và tính chất từ của màng.

Ảnh hưởng của điều kiện ủ đến cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B là vấn đề được nghiên cứu rất nhiều nhà nghiên cứu quan. Leo K.E.B. Serrona cùng cộng sự đã nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B có chiều dày 2 μm được chế tạo bằng phương pháp phun xạ trên đế Mo ở nhiệt độ phòng [3.10]. Sau phun xạ, mẫu được ủ trong khí Ar trong dải nhiệt độ $T_{\text{ủ}}$ từ 200°C đến 750°C theo sơ đồ hình 3.15.



Hình 3.15. Giản đồ ủ nhiệt của các mẫu màng NdFeB [3.10]

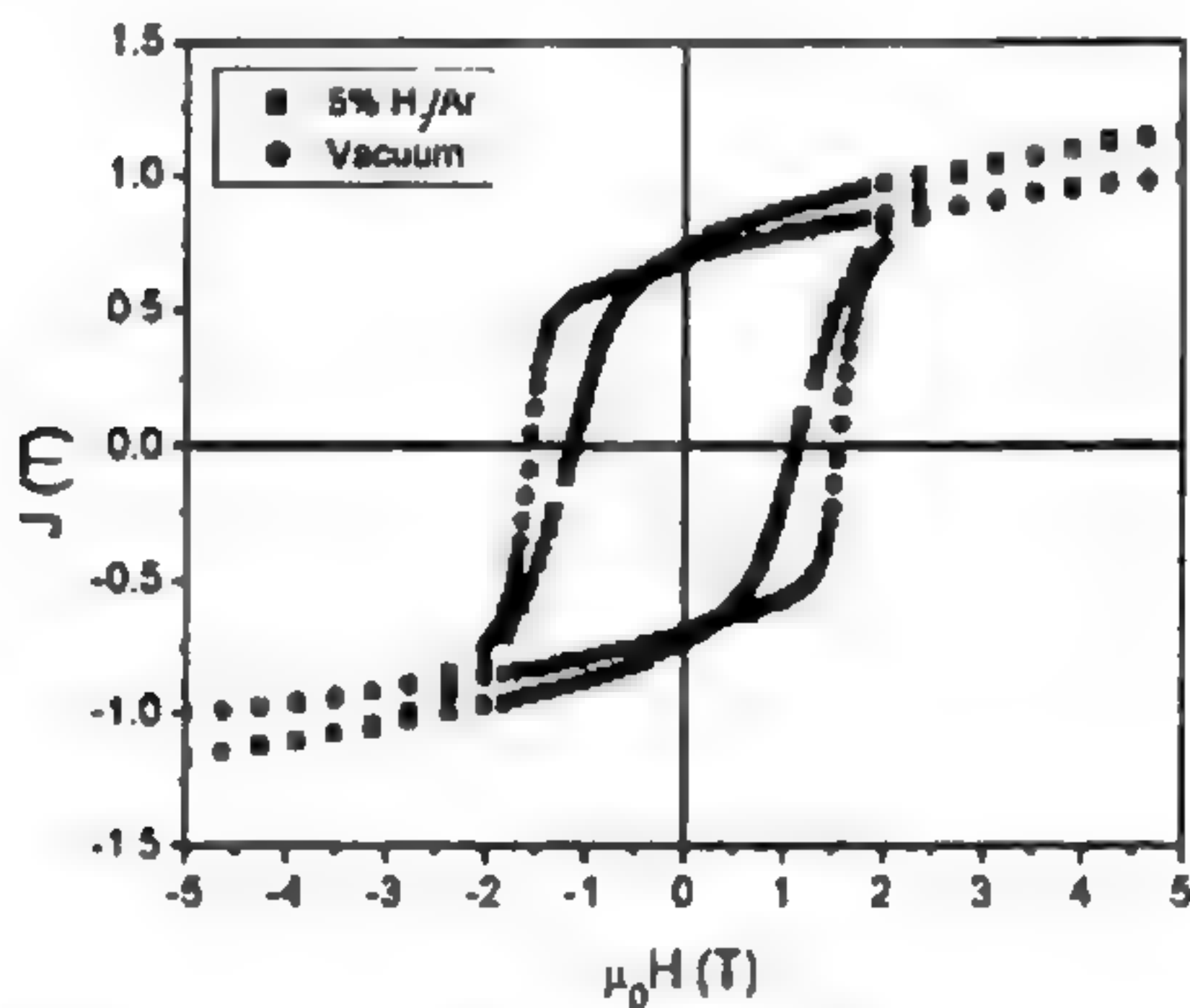


Hình 3.16. (a) Giản đồ XRD, (b) đường cong từ trễ của các mẫu màng NdFeB được ủ ở nhiệt độ khác nhau [3.9]

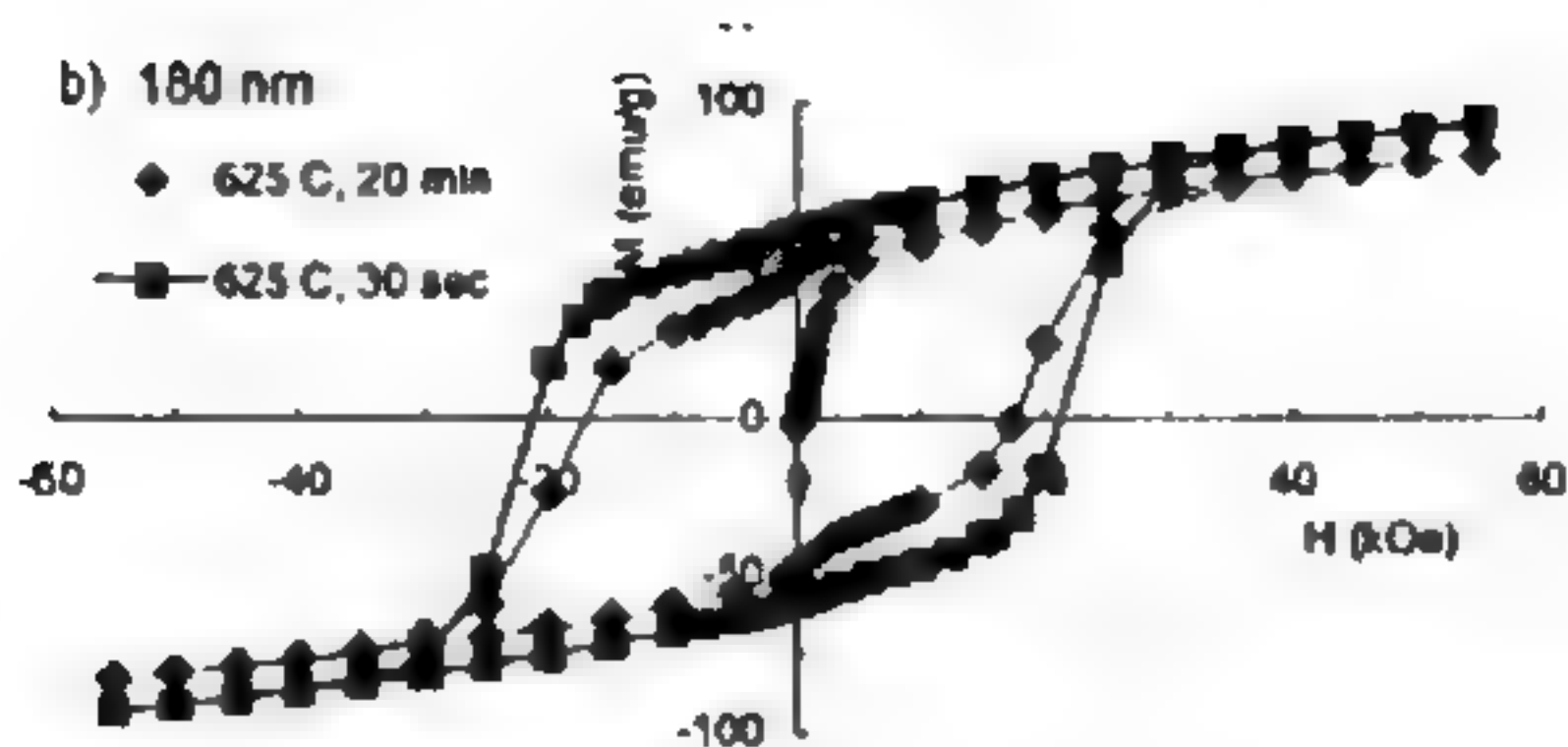
Từ giản đồ XRD trên hình 3.16 cho thấy màng có cấu trúc vô định hình và có tính chất từ mềm khi T_{an} nhỏ hơn 550°C . Điều đó chứng tỏ chuyển pha vô định hình \Rightarrow tinh thể 2:14:1 xảy ra khi T_{an} lớn hơn hoặc bằng 550°C . Tính chất từ đạt giá trị tối ưu khi $T_{\text{an}} = 650^{\circ}\text{C}$. Khi $T_{\text{an}} > 650^{\circ}\text{C}$ dẫn đến màng bị ô xi hoá và tăng kích thước hạt làm giảm tính chất từ của mẫu.

Cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B phụ thuộc vào môi trường ủ (chân không và Ar với 5% H_2) cũng đã được nghiên cứu [3.9]. Màng Nd-Fe-B có chiều dày $1\mu\text{m}$ được lắng đọng trên đế Si ở nhiệt độ phòng với lớp đệm và lớp bảo vệ Cr dày 250 nm.

Đường cong từ trễ của các mẫu được ủ ở 650°C trong các môi trường khác nhau được trình bày trên hình 3.17. Kết quả cho thấy đường cong khử từ của mẫu được ủ trong chân không có độ vuông lớn hơn so với mẫu được ủ trong khí Ar. Điều đó được giải thích do ủ trong chân không, màng giảm khuyết tật và các lỗ xốp do bọt khí.

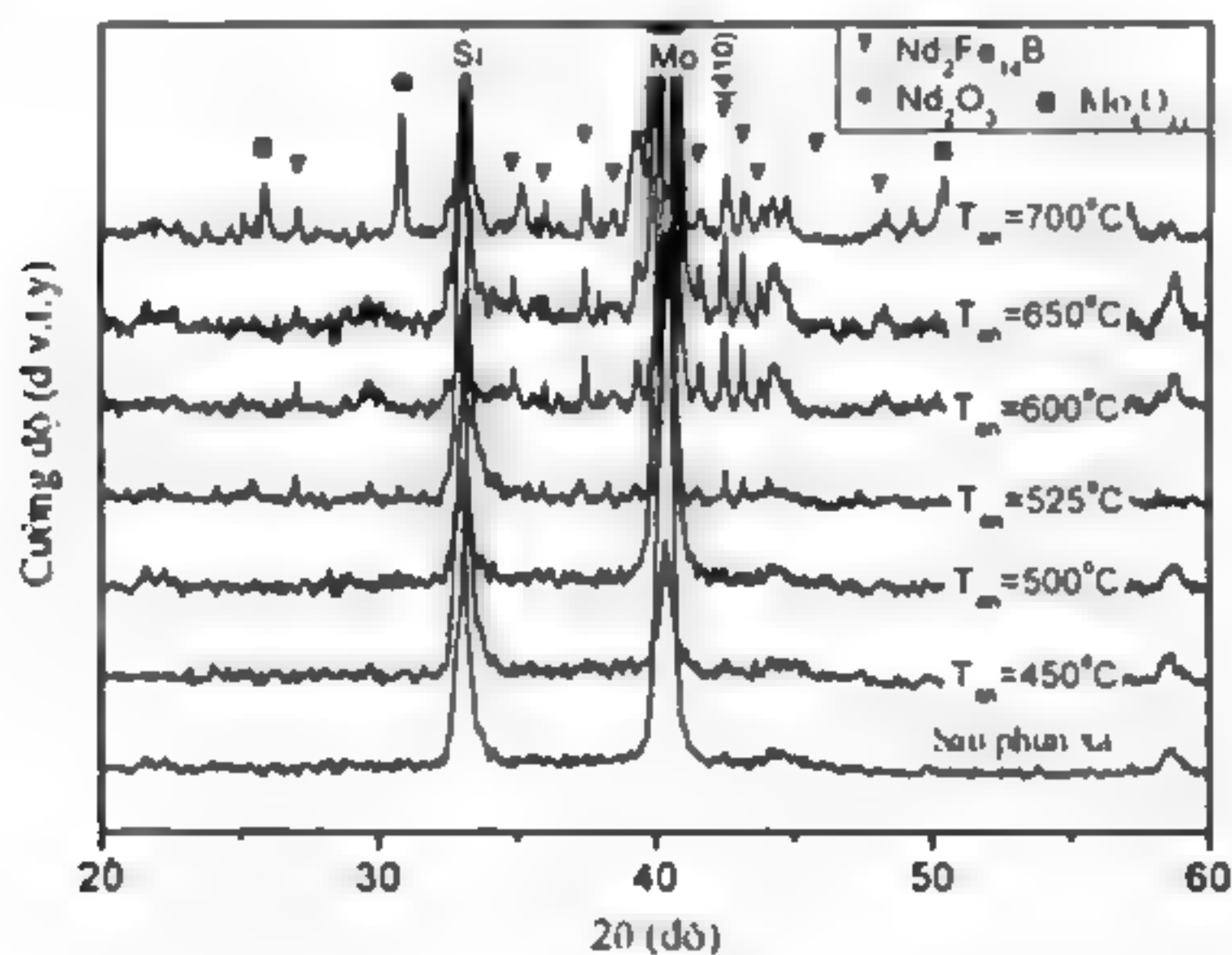


Hình 3.17. Đường cong từ trễ của các mẫu ủ ở các môi trường khác nhau [3.9]

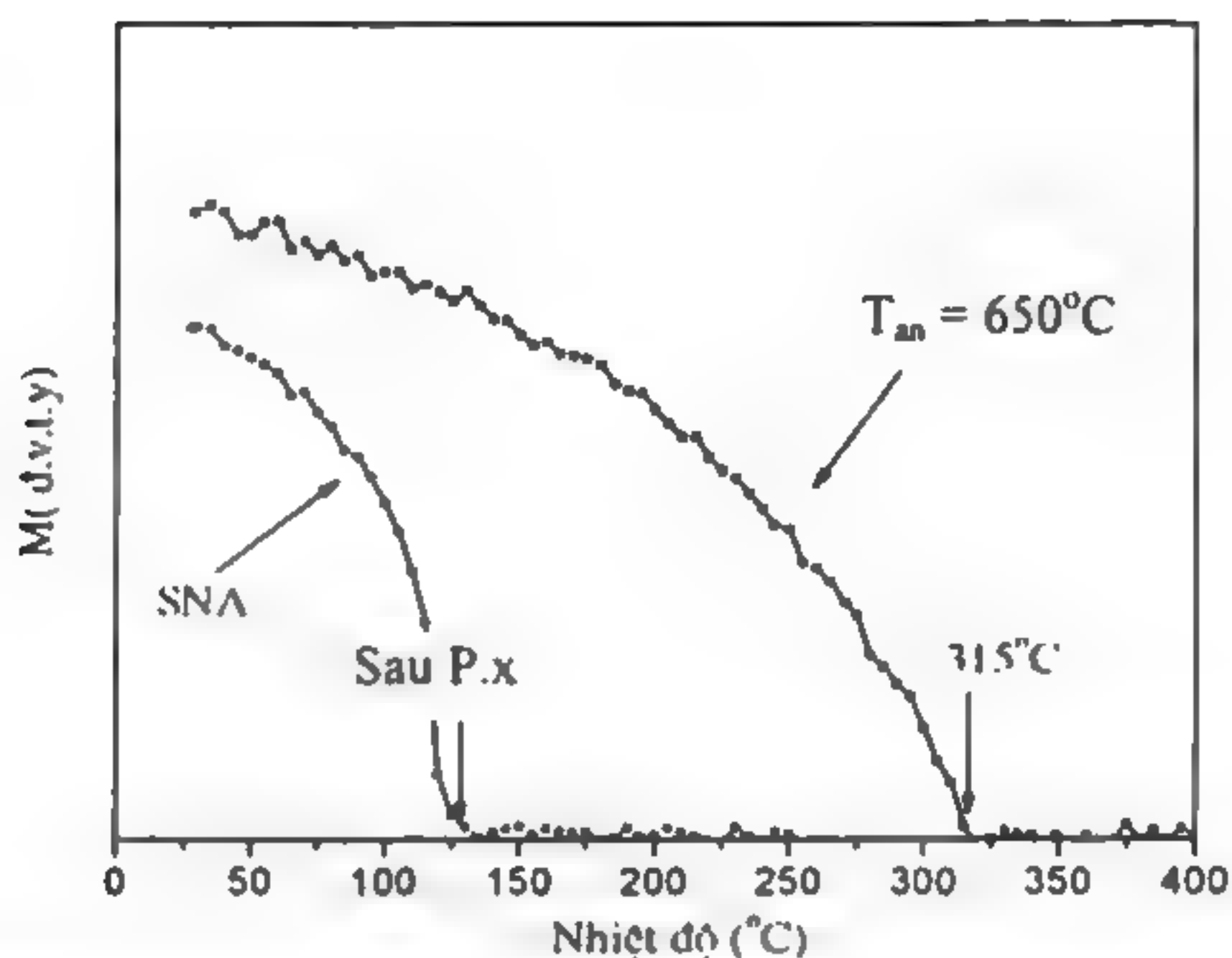


Hình 3.18. Đường cong từ trễ của các mẫu màng NdFeB được ủ thông thường (625°C, 20 phút) và ủ nhiệt nhanh (625°C, 30 giây) [3.9]

Hình 3.18 trình bày đường cong từ trễ của các mẫu Nd-Fe-B có chiều dày 180nm được lắng đọng trên đế Si với lớp đệm và bảo vệ Nb và được ủ với hai chế độ nhiệt khác nhau. Chế độ ủ nhiệt thông thường (625°C trong 20 phút) và chế độ ủ nhiệt nhanh (625°C trong 30 giây). Có thể thấy rằng với chế độ ủ nhiệt nhanh, đường cong từ trễ cho lực kháng từ và từ dư lớn hơn so với ủ nhiệt thông thường. Nguyên nhân được giải thích do kích thước hạt nhỏ làm tăng tương tác trao đổi và tăng số lượng tâm hãm dịch chuyển vách đô men trong mẫu ủ nhiệt nhanh.



Hình 3.19. Giàn đồ XRD của các mẫu màng NdFeB ủ ở các nhiệt độ khác nhau [3.11]



Hình 3.20. Đường cong từ nhiệt của mẫu màng NdFeB sau khi phún xạ và sau khi ủ ở 650°C trong 30 phút [3.11]

Sự ảnh hưởng của nhiệt độ ủ T_{an} từ 450°C đến 700°C đến cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B cũng đã được các tác giả [3.11] nghiên cứu khá chi tiết.

Hình 3.19 trình bày giản đồ XRD của các mẫu ủ ở các nhiệt độ T_{an} khác nhau. Có thể thấy nhiệt độ bắt đầu hình thành pha 2:14:1 vào khoảng 525°C. Các mẫu $T_{an} > 525^\circ\text{C}$ có cấu trúc bao gồm chủ yếu pha 2:14:1. Tuy nhiên, khi $T_{an} \geq 700^\circ\text{C}$, đã xuất hiện vạch đặc trưng của pha ôxit Nd_2O_3 ở góc $2\theta = 30,5^\circ$. Điều đó cho thấy đã có phản ứng ôxi hoá của màng khi ủ ở nhiệt độ cao.

Đường cong phụ thuộc từ độ vào nhiệt độ (đường cong từ nhiệt) của mẫu chưa ủ và mẫu ủ ở 650°C được trình bày trên hình 3.20. Các đường cong cho thấy chỉ có một điểm chuyển pha từ (điểm Curie) $T_c = 135^\circ\text{C}$ đối với mẫu chưa ủ, nhiệt độ này tương ứng với cấu trúc vô định hình và $T_c = 315^\circ\text{C}$ đối với mẫu $T_{an} = 650^\circ\text{C}$, tương ứng với nhiệt độ Curie của pha 2:14:1. Các kết quả này phù hợp với giản đồ XRD trên hình 3.19.

Các đặc trưng từ của màng sau khi ủ ở nhiệt độ khác nhau được trình bày trên bảng 3.4. Từ đó có thể thấy rằng các mẫu với $T_{\text{ủ}}$ thấp hơn 525°C đều thể hiện tính từ mềm. Tăng $T_{\text{ủ}}$ lớn hơn 525°C , tính chất từ cứng của màng thể hiện rõ nét. Kết hợp với phân tích cấu trúc của màng trên hình 3.19 có thể giải thích nguyên nhân tăng tính chất từ cứng của màng là kết quả của sự hình thành pha 2:14:1 trong màng. Nhiệt độ ủ cao hơn 650°C dẫn đến tính chất từ của màng giảm mạnh. Sự suy giảm tính chất từ của màng khi ủ ở nhiệt độ cao là do các nguyên nhân sau:

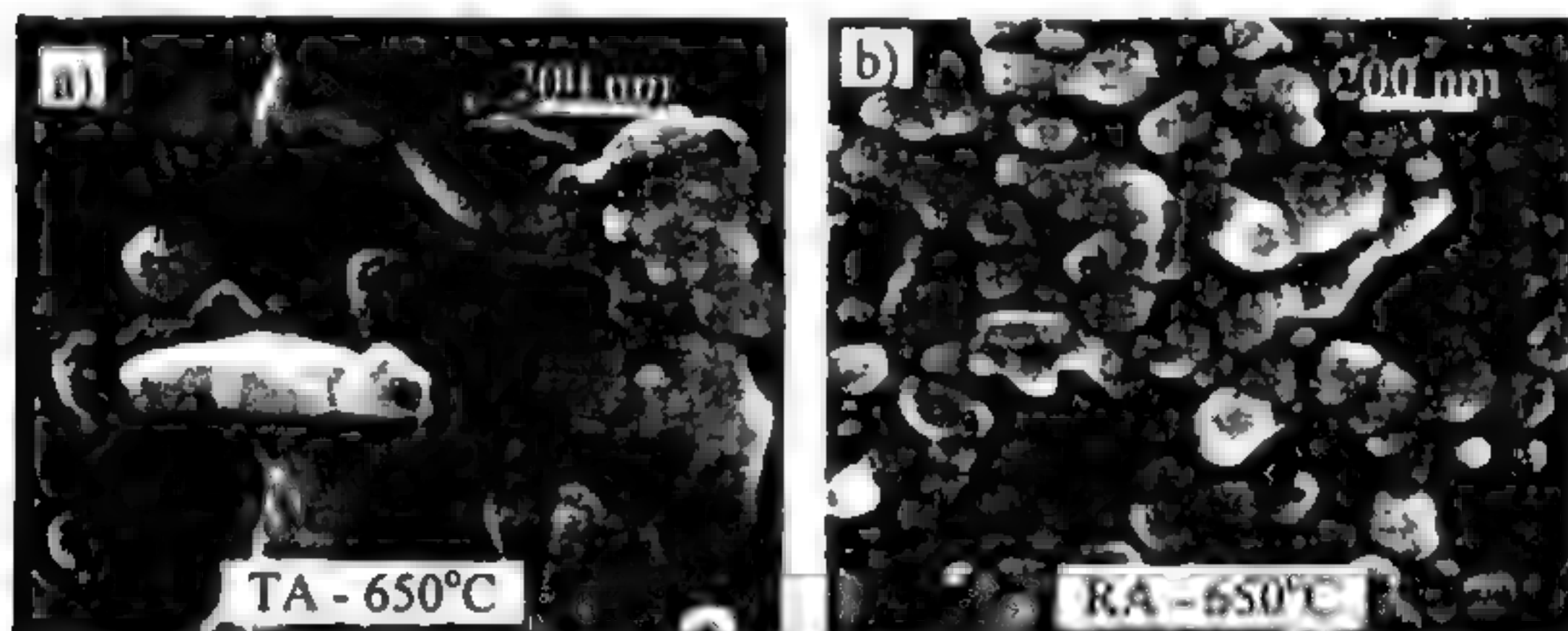
- + Phản ứng của lớp Nd-Fe-B với lớp đệm Mo
- + Phản ứng của lớp Nd-Fe-B với ô xi trong quá trình ủ
- + Kích thước tinh thể lớn.

Bảng 3.4. Sự phụ thuộc của tính chất từ vào nhiệt độ ủ [3.11]

Nhiệt độ ủ ($^{\circ}\text{C}$)	$H_c(\text{kOe})$	$M_r(\text{kG})$	$(BH)_{\text{max}} (\text{MGOe})$
450	0	2.5	0
475	0	2.7	0
500	0.3	3.2	0
525	0.3	3.4	0
550	2	6.5	5
575	7	7.3	7
600	12.5	7.9	9.2
625	14	8.2	14.5
650	15,2	8.6	15.4
675	13.6	8.4	13.6
700	11.5	7.7	13
725	10.4	7.2	12.5

*** Cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B với phương pháp ủ nhiệt nhanh (RA)**

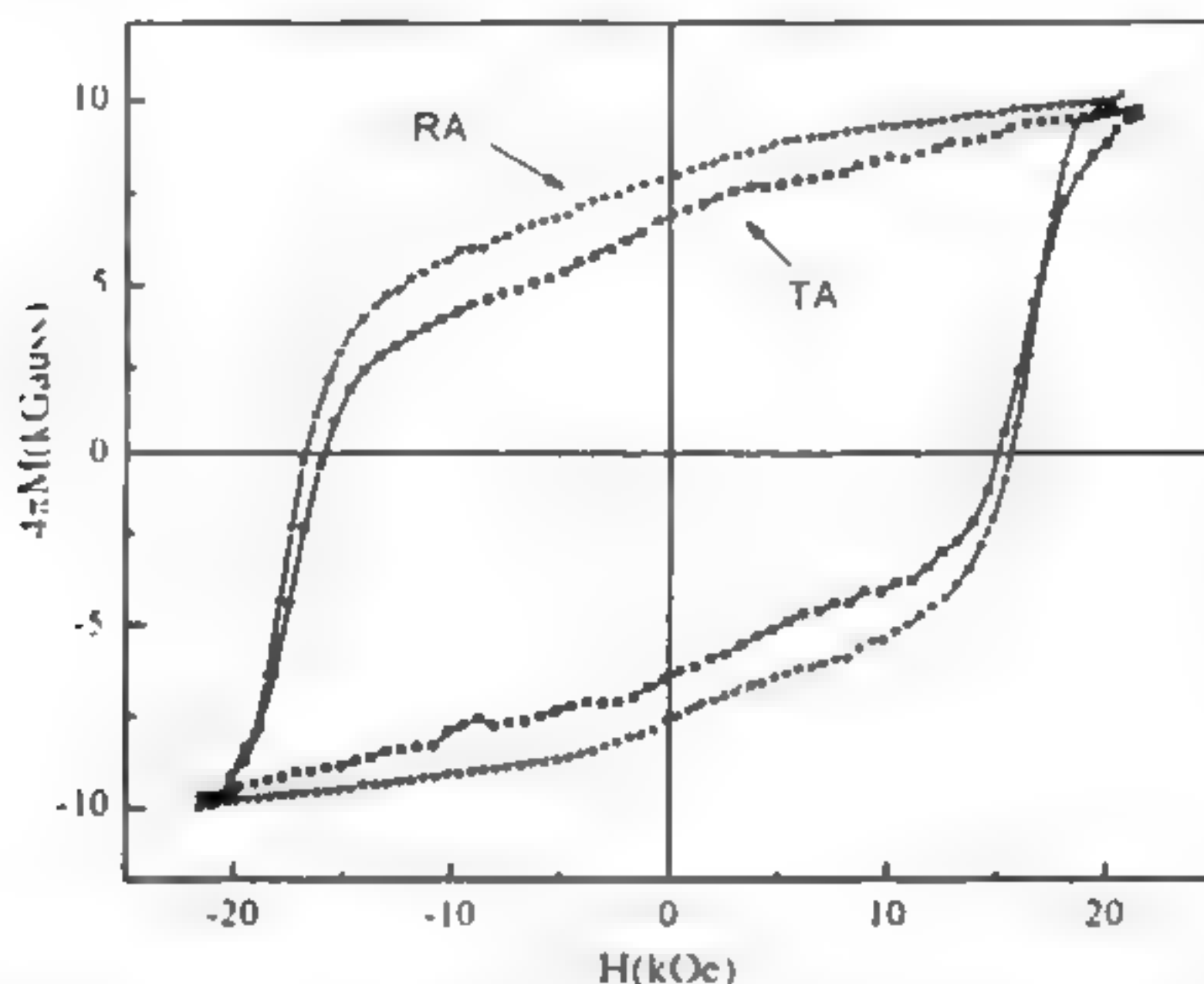
Tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B phụ thuộc vào các tham số cấu trúc như: định hướng hạt, độ lớn và độ đồng đều của kích thước hạt. Màng mỏng có cấu trúc hạt lớn và không đều sẽ làm giảm lực kháng từ và độ vuông từ dư. Phương pháp ủ nhiệt truyền thống (TA) thường cho kích thước hạt 2:14:1 lớn (cỡ 300 nm) và không đồng đều. Vì vậy, nhằm tìm kiếm giải pháp xử lý nhiệt để thu được màng có kích thước hạt đồng đều, các tác giả [3.12] đã sử dụng phương pháp ủ nhiệt nhanh (RA) đối với mẫu màng được chế tạo trên đế ở nhiệt độ phòng. Chế độ ủ RA được sử dụng đèn halogen với tốc độ nhiệt là 1200°C/phút và thời gian giữ nhiệt là 5 phút, trong khi ủ nhiệt TA có tốc độ nhiệt là 60°C/phút và thời gian giữ nhiệt là 30 phút.



Hình 3.21. Ảnh HRSEM của bề mặt gãy của mẫu (a) ủ truyền thống 650°C và (b) ủ nhiệt nhanh 650°C [3.12]

Hình 3.21 trình bày ảnh HRSEM bề mặt gãy của mẫu (a) ủ truyền thống (TA-650) và (b) ủ nhiệt nhanh (RA -650°C). Đối với màng TA - 650°C, cấu trúc bao gồm các hạt 2:14:1 có kích thước không đồng đều và nằm trong khoảng 100 đến 400 nm. Trong khi đối với mẫu RA - 650°C, kích thước hạt khá đồng đều trong khoảng 50 đến 150nm. Sự đồng đều kích thước hạt trong mẫu RA - 650°C có thể giải thích do quá trình chuyển pha từ vô định hình - tinh thể được thực hiện thông qua quá trình tạo mầm và phát triển mầm nhờ khuếch tán. Vì vậy, tốc độ tăng nhiệt nhanh đến giá trị nhiệt độ hình thành pha

2:14:1 ($\sim 655^{\circ}\text{C}$) dẫn đến tốc độ tạo mầm lớn, kết quả là có một số lượng lớn các hạt 2:14:1 phát triển đồng thời tạo ra sự cạnh tranh và ức chế là nguyên nhân hình thành các hạt có kích thước nhỏ và đồng đều.



Hình 3.22. Đường cong từ trễ của các mẫu TA - 650 và RA - 650 [3.12]

Kích thước hạt nhỏ và đồng đều của vi cấu trúc trong mẫu RA - 650 sẽ dẫn tới tăng số lượng tâm hãm dịch chuyển vách đô men do tăng tỷ phần biên hạt, đồng thời tăng cường độ tương tác trao đổi giữa các hạt 2:14:1, và cuối cùng được thể hiện qua sự tăng lực kháng từ và từ dư trên hình 3.22.

3.4.4 Ảnh hưởng của lớp đệm và bảo vệ

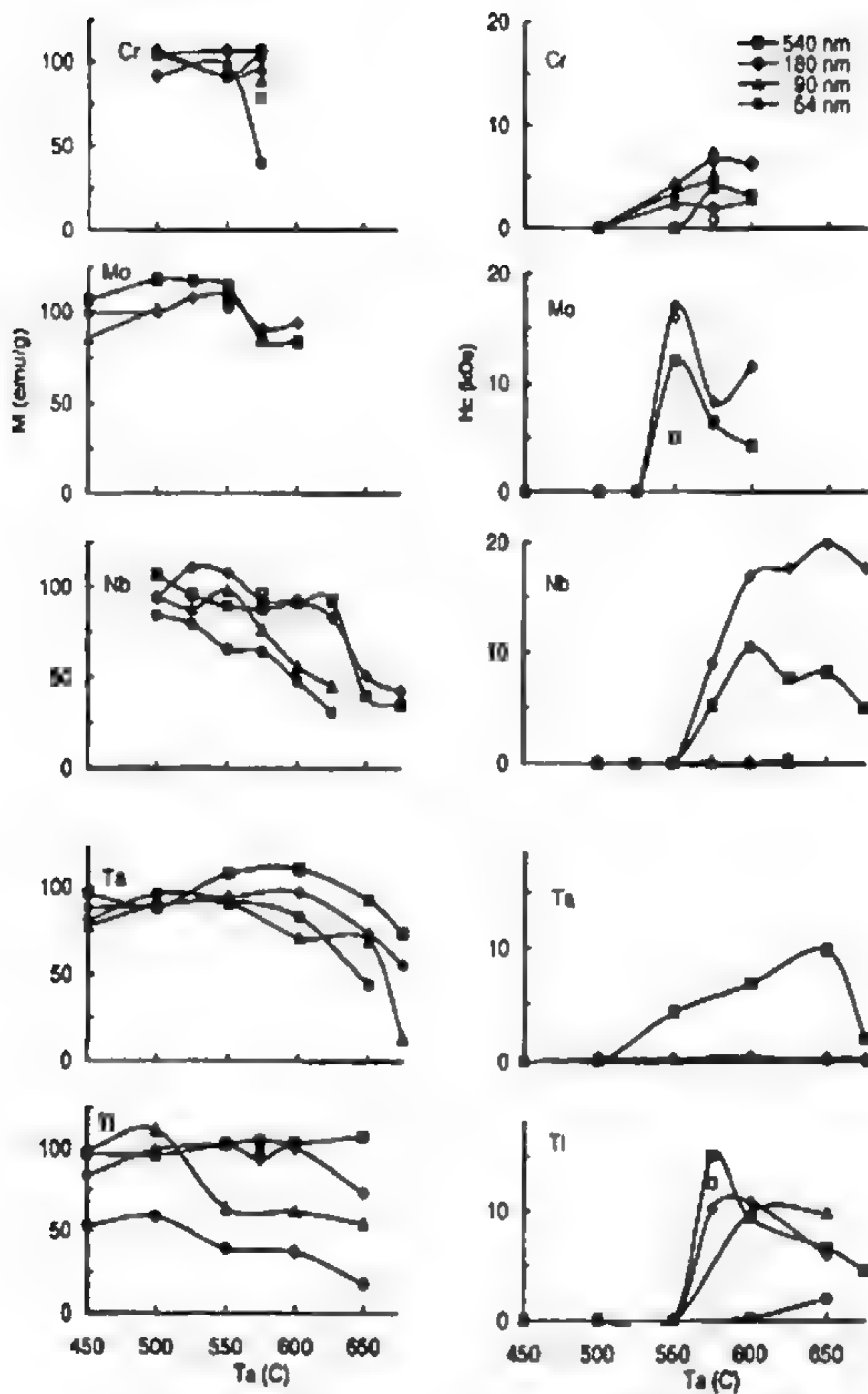
Màng mỏng Nd-Fe-B có chứa hàm lượng nguyên tố Nd khá lớn để tạo pha giàu Nd cải thiện tính chất từ. Điều đó làm cho màng dễ bị ô xi hoá bởi môi trường và từ bề mặt đế. Vì vậy các nhà nghiên cứu không ngừng tìm kiếm giải pháp để bảo vệ màng Nd-Fe-B khỏi bị ô xi hoá và tác dụng với đế. Cho đến nay, giải pháp hiệu quả nhất là sử dụng một lớp vật liệu đệm giữa đế và màng Nd-Fe-B và một lớp phủ trên bề mặt đế ngăn sự tiếp xúc của màng với môi trường. Tuy nhiên, giải pháp này cũng sẽ hạn chế khả năng ứng dụng trong các lĩnh vực như công nghệ ghi từ mật độ cao vì nó sẽ tạo khoảng cách giữa lớp từ

và dầu ghi. Việc lựa chọn vật liệu lớp đệm phải dựa vào những tiêu chí căn bản sau:

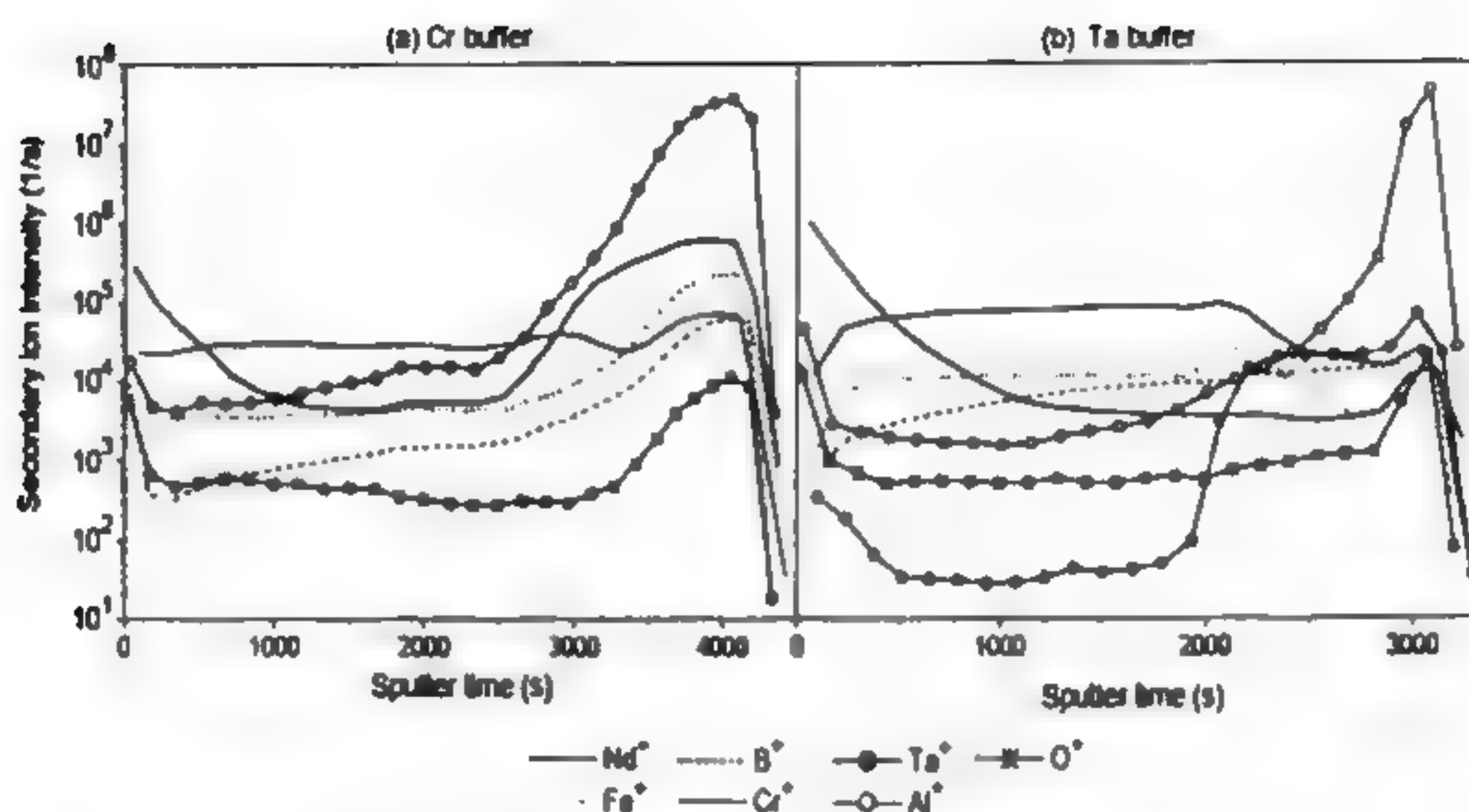
- Khó bị ô xi hoá ở nhiệt độ môi trường và ở nhiệt độ cao khoảng 650°C .
- Khó tạo thành hợp kim với các thành phần của Nd-Fe-B
- Liên kết tốt với lớp Nd-Fe-B và đế
- Có nhiệt độ nóng chảy cao
- Thường là phi từ để không ảnh hưởng đến các tính chất từ của lớp Nd-Fe-B.

Trên cơ sở đó, rất nhiều vật liệu đã được nghiên cứu sử dụng làm lớp đệm cho màng Nd-Fe-B như Pt, Ta, Cr, Mo, Nb, Ti, V.

Sự ảnh hưởng của bản chất (nguyên tố) và chiều dày lớp đệm cũng đã được H. Jiang và M.J. O'Shea [3.13] nghiên cứu. Trong đó lớp Nd-Fe-B được chế tạo bằng phương pháp phún xạ trên đế Si ở nhiệt độ phòng theo dạng: Si/A(20 nm)/Nd-Fe-B(d nm)/A(20 nm), ở đây A là lớp đệm Cr, Mo, Nb, Ta, Ti, V. Chiều dày $d = 54; 90; 180; 540$ nm. Các mẫu sau khi phún xạ được ủ trong chân không ở nhiệt độ từ 450°C đến 700°C trong 20 phút. Tính chất từ phụ thuộc vào chiều dày lớp Nd-Fe-B, bản chất lớp đệm và nhiệt độ ủ được trình bày trên hình 3.23. Từ hình 3.23 có thể thấy rằng với lớp đệm bằng Cr, nhiệt độ tạo pha 2:14:1 bắt đầu khoảng 500°C . Tuy nhiên, lực kháng từ tương đối thấp đối với tất cả các chiều dày của lớp Nd-Fe-B. Đặc biệt, tính chất từ giảm mạnh khi nhiệt độ ủ lớn hơn 600°C . Đó là do Cr đã tạo pha với Fe ở nhiệt độ ủ cao làm giảm tính chất từ. Đối với lớp đệm bằng Mo, lực kháng từ đạt cực đại bằng 17kOe đối với mẫu có chiều dày $d = 180$ nm và ủ ở 550°C . Lực kháng từ lớn nhất khi lớp đệm bằng Nb, chiều dày $d = 180$ nm và được ủ ở 650°C . Tuy nhiên, mẫu không thu được tính chất từ cứng khi chiều dày d nhỏ hơn 100 nm. Đối với lớp đệm bằng Ta, tính chất từ cứng của màng chỉ thu được đối với mẫu có chiều dày $d = 540$ nm.



Hình 3.23. Tính chất từ phụ thuộc vào chiều dày lớp NdFeB, bản chất lớp đệm và nhiệt độ ủ [3.13]



Hình 3.24. Thành phần các nguyên tố theo chiều sâu mẫu (a) với lớp đệm Cr và (b) với lớp đệm Ta được phân tích bằng phương pháp SIMS [1.14]

Sự ảnh hưởng của lớp đệm và lớp bảo vệ Cr và Ta đến cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B cũng được các tác giả [1.14] nghiên cứu. Màng Nd-Fe-B và các lớp Cr, Mo được lắng đọng trên đế Al_2O_3 ở nhiệt độ 540°C bằng phương pháp xung laze. Sự phụ thuộc của thành phần các nguyên tố theo chiều sâu mẫu với lớp đệm Cr và Ta được phân tích bằng phương pháp SIMS trình bày trên hình 3.24. Từ đó có thể thấy đối với màng có lớp đệm Ta, sự khuếch tán giữa lớp Nd-Fe-B và lớp đệm Ta là ít, thể hiện qua độ dốc lớn của thành phần các nguyên tố tại điểm tiếp giáp. Trong khi sự khuếch tán khá rõ đối với màng có lớp đệm Cr.

Vai trò bảo vệ của lớp Mo tránh sự ô xi hoá từ bề mặt và sự khuếch tán của đế Si vào lớp Nd-Fe-B đã được các tác giả [3.15] nghiên cứu. Trong đó tập trung vào những vấn đề sau:

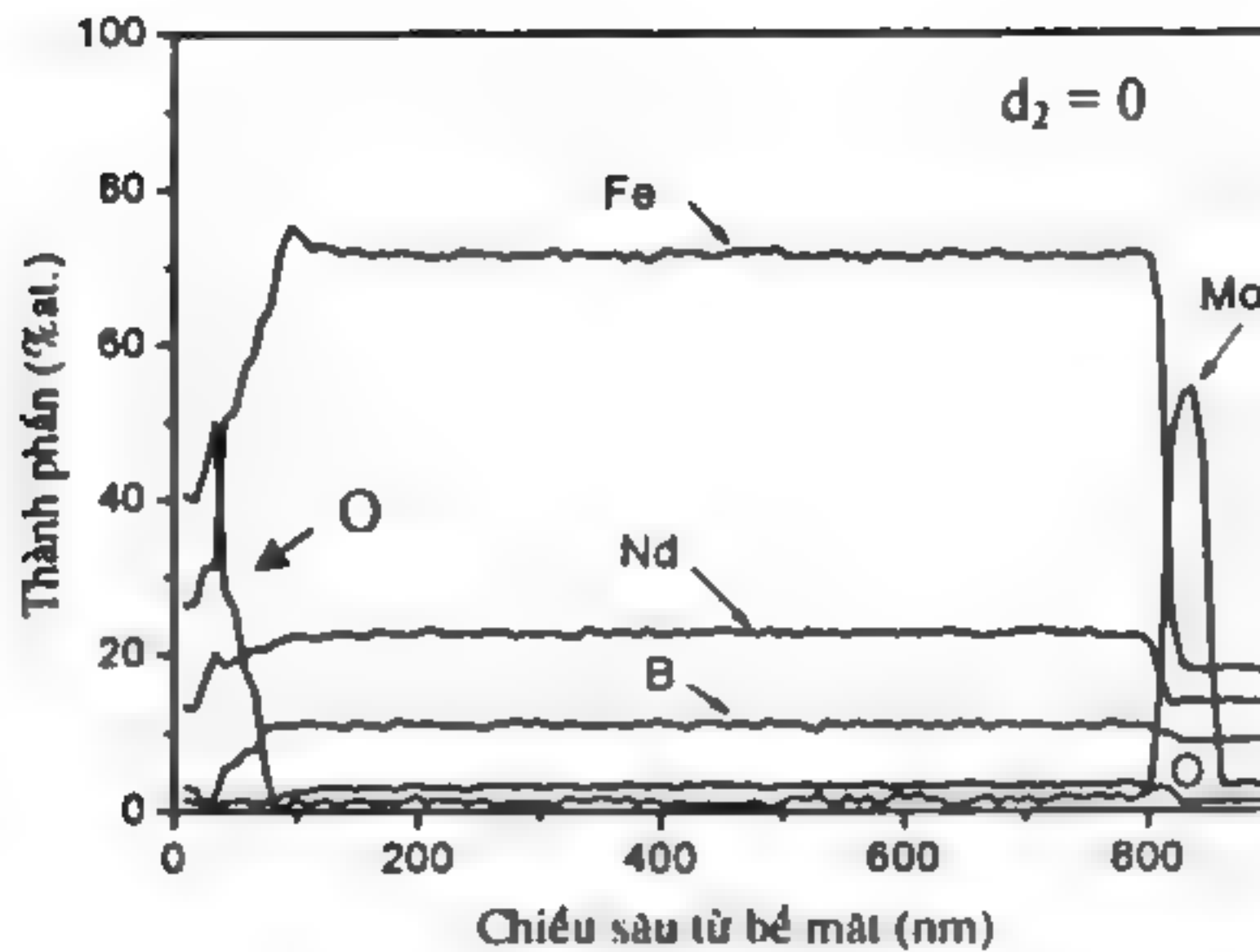
- Vai trò bảo vệ khỏi phản ứng của lớp Nd-Fe-B với đế Si như thế nào?
- Vai trò bảo vệ khỏi sự ô xi hoá của môi trường như thế nào?
- Với chiều dày các lớp bằng bao nhiêu thì đủ để ngăn cản ô xi hoá và phản ứng của lớp Nd-Fe-B với đế Si?

Các mẫu nghiên cứu được chế tạo theo cấu trúc sau: Si/Mo (d_1)/Nd₂₀Fe₇₁B₉(800 nm)/Mo(d_2) (d_1 và d_2 là chiều dày lớp Mo có các giá trị $d_1 = 0 \div 50$ nm, $d_2 = 0 \div 100$ nm). Sau khi phún xạ, mẫu được ủ ở 650°C trong 20 phút.

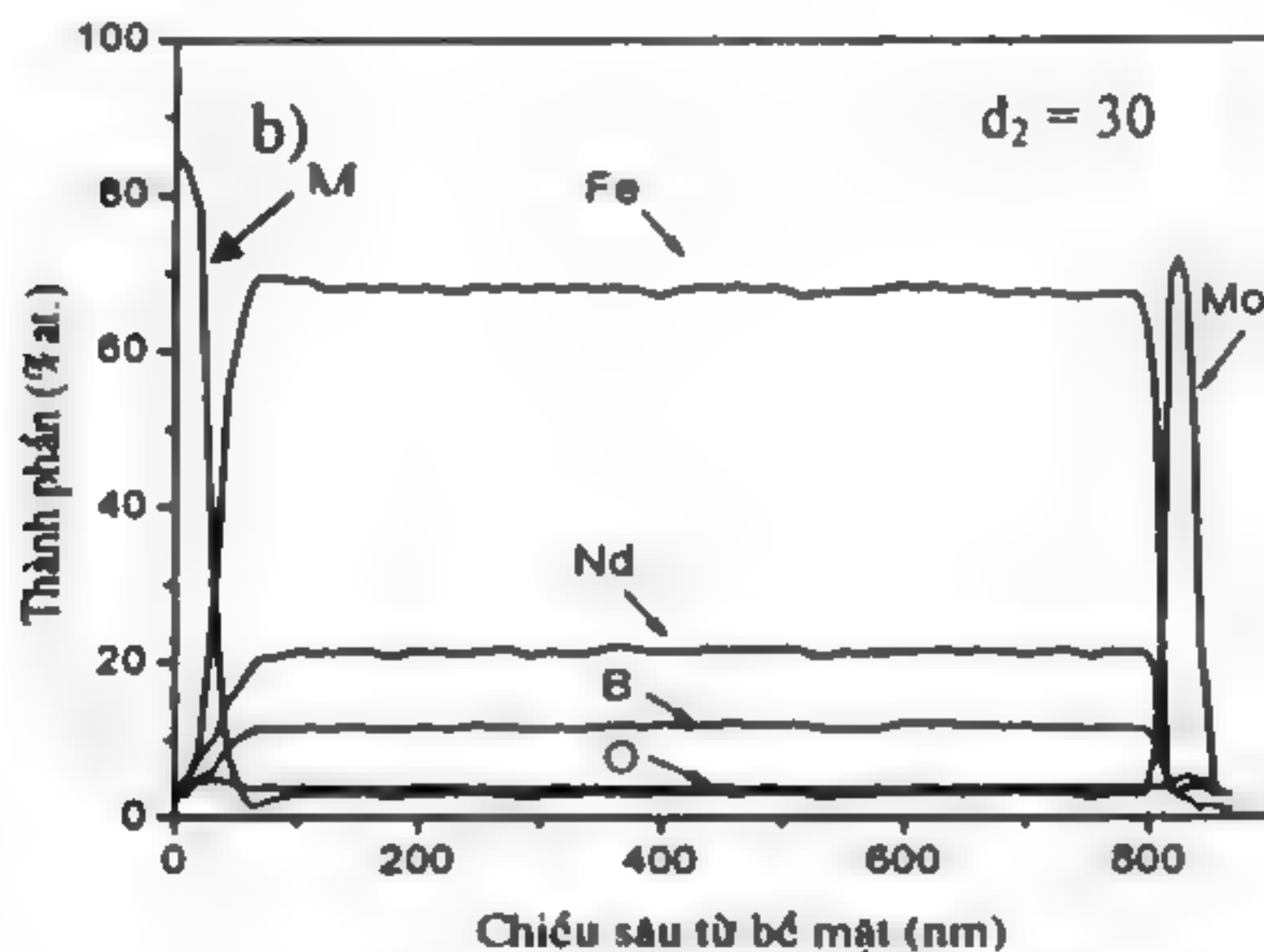
Để nghiên cứu vai trò bảo vệ của lớp Mo, hai mẫu có lớp đệm $d_1 = 20$ nm, và khác nhau về chiều dày lớp Mo bảo vệ $d_2 = 0$ và $d_2 = 30$ nm được phân tích thành phần theo chiều sâu mẫu bằng phổ AES để so sánh.

Hình 3.25 và hình 3.26 trình bày các đường cong phụ thuộc thành phần vào chiều sâu mẫu màng sau phún xạ được phân tích phổ AES đối với mẫu $d_2 = 0$ và $d_2 = 30$ nm. Hình 3.25 cho thấy thành phần các nguyên tố không đồng nhất theo chiều sâu trong khoảng 100 nm từ bề mặt, đồng thời hàm lượng oxy khá lớn. Ở độ sâu lớn hơn 100 nm, thành phần các nguyên tố khá đồng nhất theo chiều dày, hơn nữa thành phần oxy rất nhỏ và có thể bỏ qua. Điều đó cho thấy khi không có lớp bảo vệ, mẫu bị oxy hoá mạnh từ bề mặt. Nguyên nhân bị oxy hoá mạnh của mẫu có thể do mẫu sau phún xạ ở trạng thái vô định hình, vì vậy tồn tại rất nhiều lỗ xốp hờ và năng lượng nội tại ở trạng thái cao. Quan sát thành phần của các nguyên tố ở chiều sâu khoảng 800 nm có thể thấy rằng sự thay đổi gần như dốc đứng. Điều đó cho thấy không có sự khuếch tán của các nguyên tố Nd, Fe, B vào lớp đệm Mo và ngược lại. Điều này đơn giản là vì mẫu được phún xạ ở nhiệt độ phòng và chưa ủ.

Đối với mẫu $d_2 = 30$ nm (hình 3.26), ở vùng gần bề mặt hàm lượng Mo chiếm chủ yếu trong khi các thành phần Nd, Fe, B là không đáng kể. Trong khoảng chiều sâu lớn hơn 50 nm từ bề mặt, thành phần các nguyên tố Mo, Nd, Fe và B tương đối bằng với mẫu $d_2 = 0$ ở độ sâu lớn hơn 100 nm. Hàm lượng oxy nhỏ không đáng kể trong toàn bộ mẫu. Điều đó cho thấy vai trò bảo vệ tránh sự oxy hoá từ môi trường của lớp Mo khá tốt. Nguyên nhân có thể do Mo là nguyên tố rất khó tác dụng với oxy, đồng thời ngay sau phún xạ lớp này đã có cấu trúc tinh thể. Vì vậy lớp Mo bảo vệ đã tạo thành lớp màng kín ngăn không cho oxy từ môi trường tác dụng với lớp Nd-Fe-B.



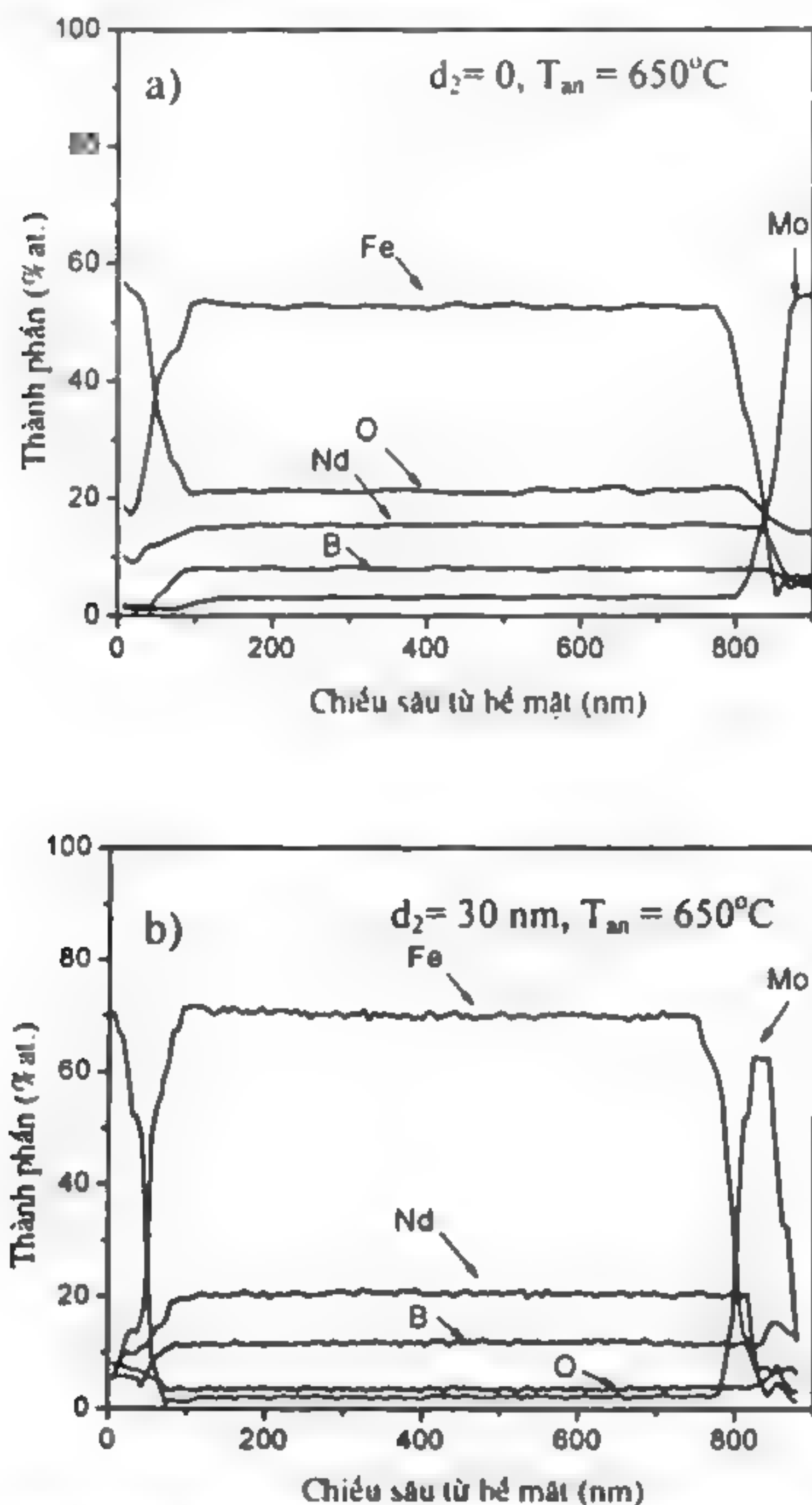
Hình 3.25. Đường cong phụ thuộc thành phần vào chiều sâu mẫu màng NdFeB sau phún xạ phân tích bằng phổ AES với $d_2 = 0$ nm [3.15]



Hình 3.26. Đường cong phụ thuộc thành phần vào chiều sâu của mẫu màng NdFeB sau phún xạ phân tích bằng phổ AES với $d_2 = 30$ nm [3.15]

Sự phụ thuộc của thành phần của các mẫu màng $d_2 = 0$ và $d_2 = 30$ nm sau khi ủ ở 650°C được phân tích bằng phổ AES theo chiều sâu được trình bày trên hình 3.27. Đối với mẫu $d_2 = 0$ sau ủ (hình 3.27a), hàm lượng oxy tăng mạnh trong toàn bộ mẫu so với trước khi ủ. Trong khi đối với mẫu $d_2 = 30$ nm, thành phần các nguyên tố thay đổi rất ít so với trước khi ủ (hình 3.27b), đồng thời hàm lượng oxy nhỏ khoảng 3%. Lượng oxy này có thể do còn dư trong buồng

phún xạ. Quan sát thành phần các nguyên tố ở chiều dày tiếp giáp giữa lớp Nd-Fe-B và lớp Mo (ở độ sâu khoảng 800 nm) trên hình 3.27 có thể thấy độ dốc của các đường cong giảm so với trạng thái trước khi ủ. Vùng thành phần các nguyên tố thay đổi vào khoảng 60 nm. Điều đó cho thấy có sự khuếch tán và phản ứng của lớp Nd-Fe-B với lớp Mo.



Hình 3.27. Đường cong phụ thuộc thành phần vào chiều sâu mẫu NdFeB được phân tích bằng phổ AES đối với mẫu (a) $d_2 = 0$, $T_{\text{ủ}} = 650^\circ\text{C}$ và (b) $d_2 = 30$ nm, $T_{\text{ủ}} = 650^\circ\text{C}$ [3.15]

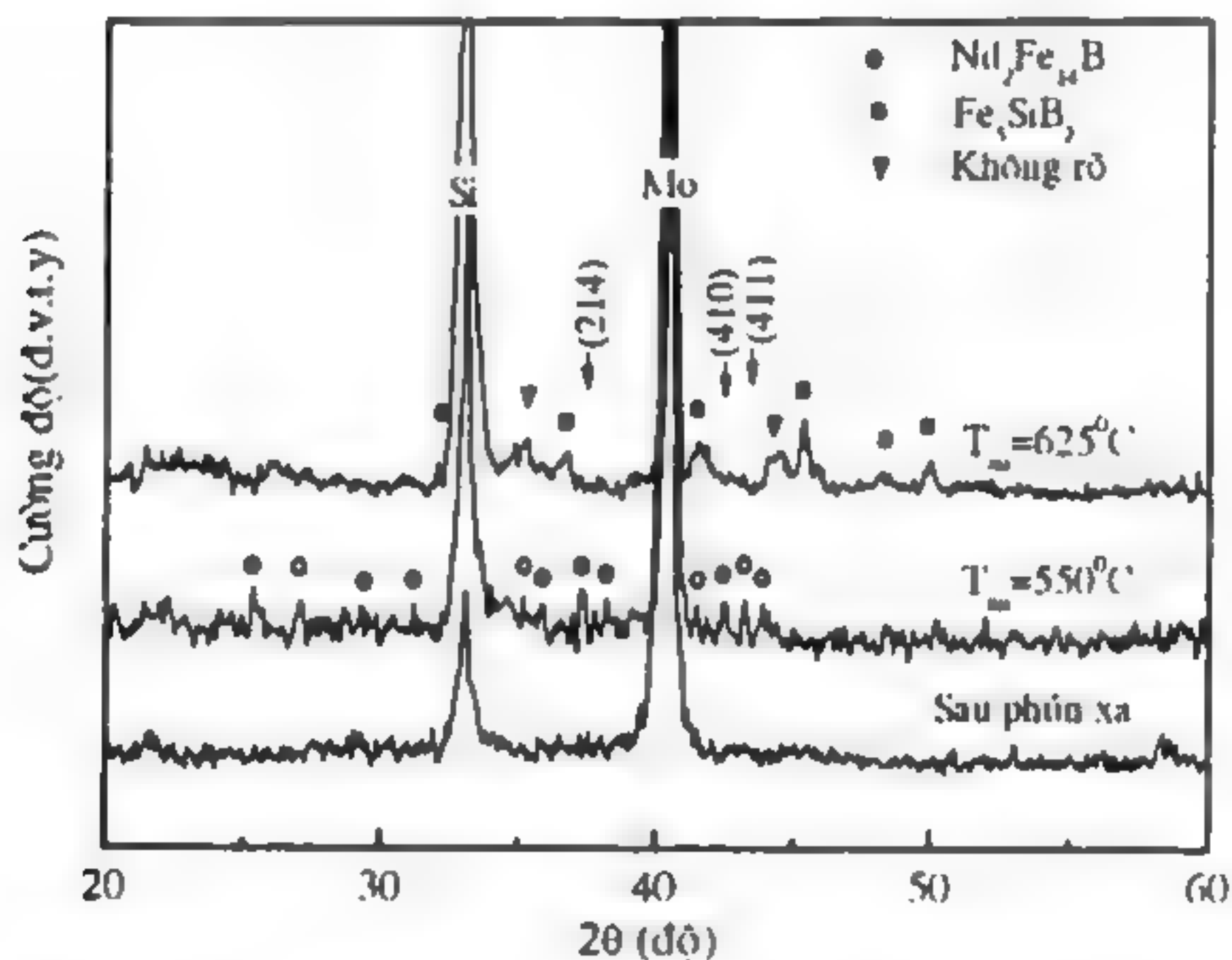
Qua các kết quả phân tích thành phần màng theo chiều sâu bằng phổ AES trong các trường hợp trên có thể thấy vai trò bảo vệ của lớp Mo khỏi ô xy hoá lớp Nd-Fe-B là khá rõ ràng, lớp Nd-Fe-B hầu như không bị ôxy hoá trong quá trình bảo quản và trong quá trình ủ khi có lớp Mo bảo vệ $d_2 = 30$ nm.

* Ảnh hưởng của chiều dày lớp Mo

Trên đây đã chỉ ra vai trò của lớp Mo trong việc bảo vệ màng khỏi bị ô xy hoá trong quá trình bảo quản và quá trình ủ. Để nghiên cứu kỹ hơn về vai trò của Mo với chiều dày khác nhau ảnh hưởng như thế nào tới cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B, dưới đây sẽ xét một số trường hợp cụ thể đối với các mẫu: ❶ ($d_1 = 0$, $d_2 = 30$ nm), ❷ ($d_1 = 20$ nm, $d_2 = 0$) và ❸ ($d_1 = 20$ nm, $d_2 = 30$).

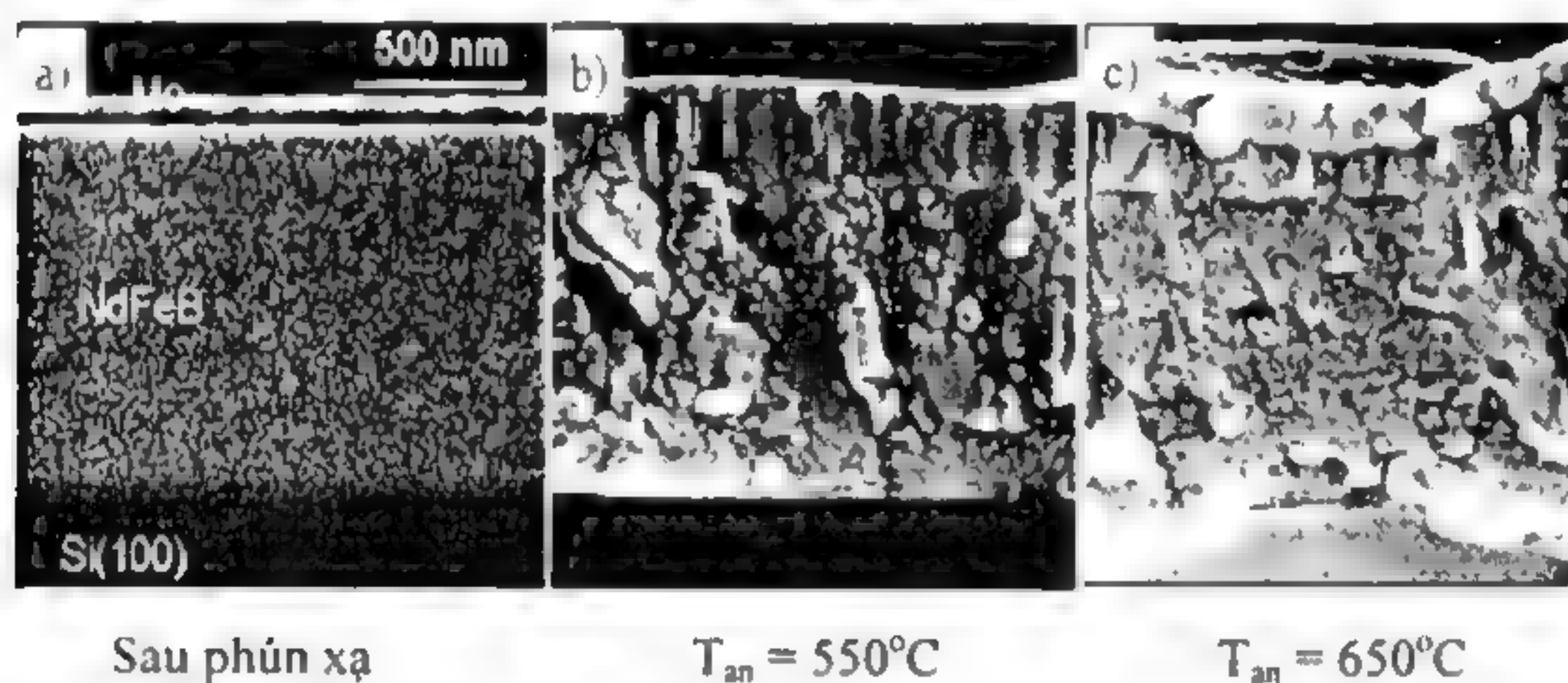
☆ Vi cấu trúc

❶ Xét trường hợp lớp Nd-Fe-B được lắng đọng trực tiếp lên đế Si ($d_1 = 0$) và lớp Mo bảo vệ có chiều dày $d_2 = 30$ nm.



Hình 3.28. Giàn đồ XRD của các mẫu màng ❶ ($d_1 = 0$, $d_2 = 30$ nm), sau phún xạ và sau ủ ở nhiệt độ khác nhau (ghi trên hình) [3.15]

Gian đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu $d_1 = 0$, $d_2 = 30$ nm sau phún xạ và sau khi ủ ở $T_{\text{ủ}} = 550^\circ\text{C}$ và 650°C được trình bày trên hình 3.28. Có thể thấy rằng mẫu sau khi ủ ở nhiệt độ $T_{\text{ủ}} = 550^\circ\text{C}$, đã xuất hiện các vạch đặc trưng của pha từ cứng 2:14:1 trên gian đồ XRD. Tuy nhiên khi ủ ở nhiệt độ cao hơn (625°C), các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 bị mất đi, thay vào đó xuất hiện các vạch đặc trưng của pha Fe_2SiB_2 , và một số vạch không rõ thuộc pha nào. Từ kết quả phân tích trên có thể cho rằng khi ủ ở nhiệt độ 625°C lớp Nd-Fe-B đã phản ứng mạnh với đế Si tạo ra các pha chứa Si làm phá hủy pha 2:14:1. Bằng chứng được thể hiện rõ hơn khi quan sát ảnh HRSEM theo mặt gãy ngang của mẫu sau phún xạ và sau khi ủ ở trên hình 3.29.



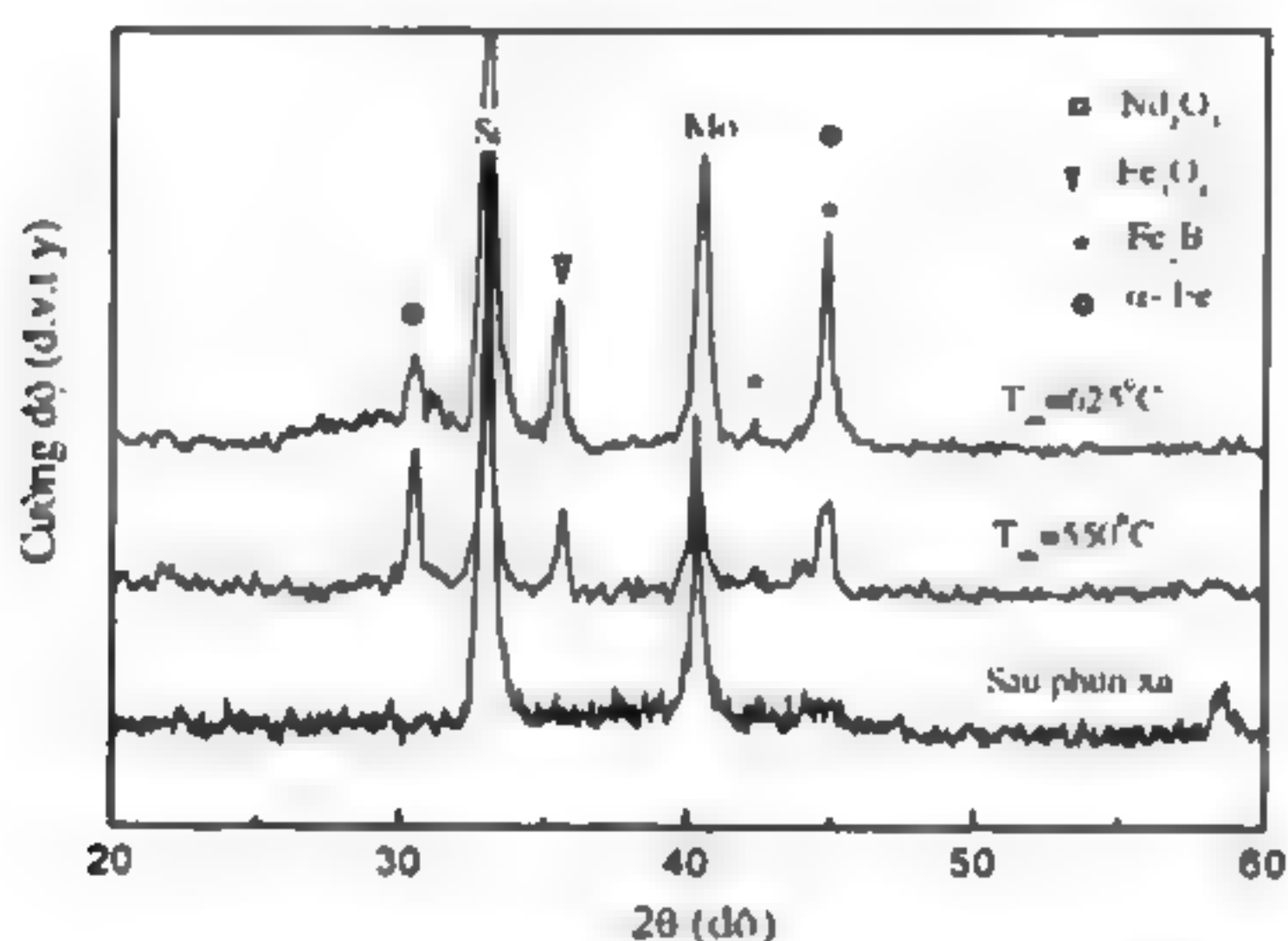
Hình 3.29. Ảnh HRSEM chụp theo mặt gãy ngang của các mẫu **1** ($d_1 = 0$, $d_2 = 30$ nm) sau phún xạ và sau ủ ở nhiệt độ khác nhau [3.11]

Từ hình 3.29a có thể thấy rằng đối với mẫu sau phún xạ, biên giới giữa đế Si, lớp Nd-Fe-B và lớp Mo rất thẳng và rõ nét, lớp Nd-Fe-B không có biên hạt, có thể phù hợp với cấu trúc vô định hình. Khi ủ ở nhiệt độ 550°C , lớp Nd-Fe-B đã xuất hiện biên hạt của cấu trúc tinh thể, biên giới giữa lớp Mo và Nd-Fe-B nhoè đi, biên giới giữa lớp Nd-Fe-B và Si vẫn thẳng chứng tỏ chưa có sự khuếch tán giữa lớp Nd-Fe-B với lớp Si hoặc mức độ phản ứng còn ít. Tăng nhiệt độ ủ đến 625°C , ảnh HRSEM hình 3.29c cho thấy biên giới giữa lớp Nd-Fe-B và lớp Si biến dạng rất rõ ràng, đồng thời chiều dày màng tăng lên. Điều đó cho thấy rằng lớp Nd-Fe-B đã phản ứng mạnh với đế Si khi ủ ở nhiệt độ cao. Các kết quả chụp ảnh HRSEM theo mặt cắt ngang của

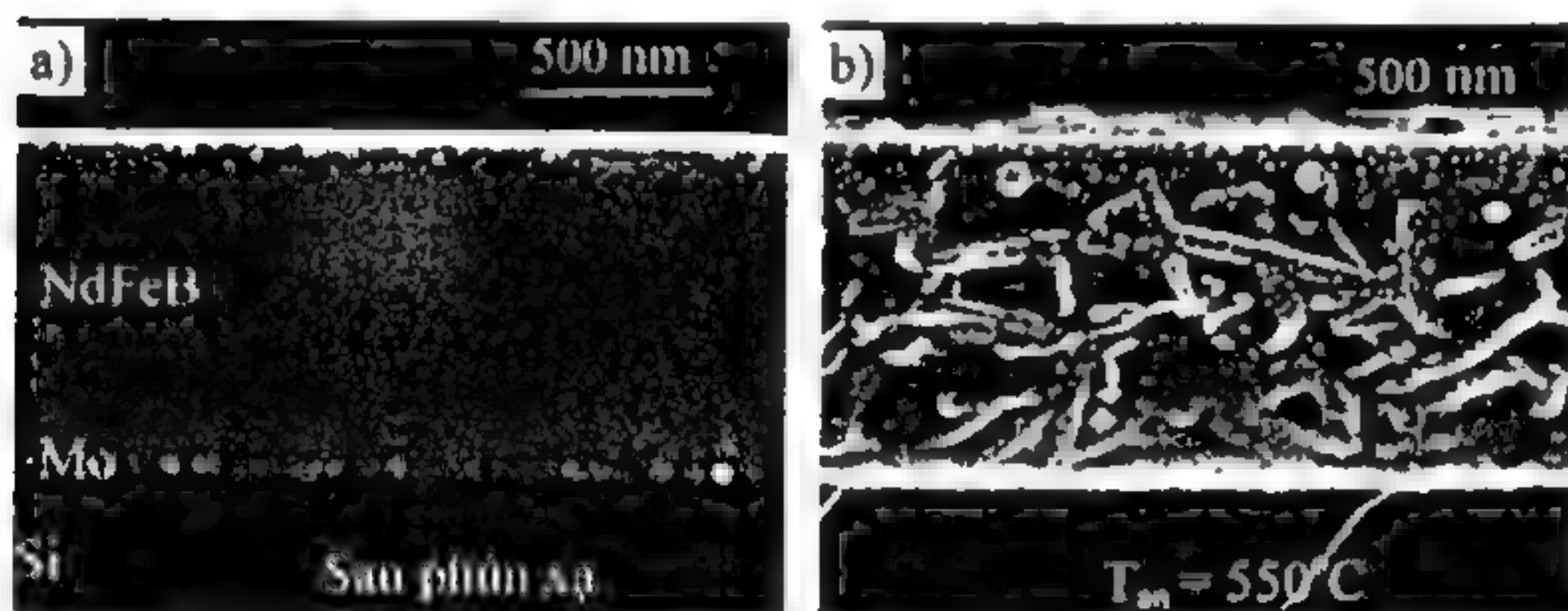
mẫu cho chúng ta thấy rõ hơn về cấu trúc vô định hình của màng sau phun xạ và phản ứng của lớp Nd-Fe-B với đế Si khi không có lớp đệm Mo và được ủ ở nhiệt độ cao trên 600°C.

② Xét với trường hợp lớp Nd-Fe-B được lắng đọng trên lớp đệm Mo có chiều dày $d_1 = 20$ nm và không có lớp Mo phủ bảo vệ ($d_2 = 0$).

Giản đồ XRD của các mẫu màng (②) sau phun xạ và sau khi ủ ở 550°C và 650°C được trình bày trên hình 3.30. Các mẫu sau khi ủ chỉ có các vạch tương ứng với các pha Nd_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe_2B và $\alpha\text{-Fe}$ xuất hiện mà không có các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 trên giản đồ XRD. Điều đó cho thấy rằng mẫu bị ô xi hoá rất mạnh trong quá trình ủ.



Hình 3.30. Giản đồ XRD của các mẫu màng ② ($d_1 = 20$ nm, $d_2 = 0$), Sau phun xạ và sau khi ủ [3.15]



Hình 3.31. Ảnh HRSEM của mẫu ② (a) sau phun xạ và (b) sau ủ ở 550°C [3.15]

Hình 3.31 trình bày ảnh HRSEM của các mẫu ② ($d_1 = 20$ nm và $d_2 = 0$) sau phún xạ và sau khi ủ ở 550°C . Mẫu sau khi phún xạ có cấu trúc vô định hình, sau khi ủ có cấu trúc tinh thể dạng hình que và hình vảy nằm trong nền có biên hạt tinh thể không rõ ràng. Các hạt này có thể thuộc về ô xit Nd và ô xit Fe. Để có thể khẳng định được cần phải có những phép vi phân tích thành phần hoặc vi phân tích pha. Trong khuôn khổ nghiên cứu này chúng tôi chưa đủ điều kiện thực hiện các phép phân tích đó.

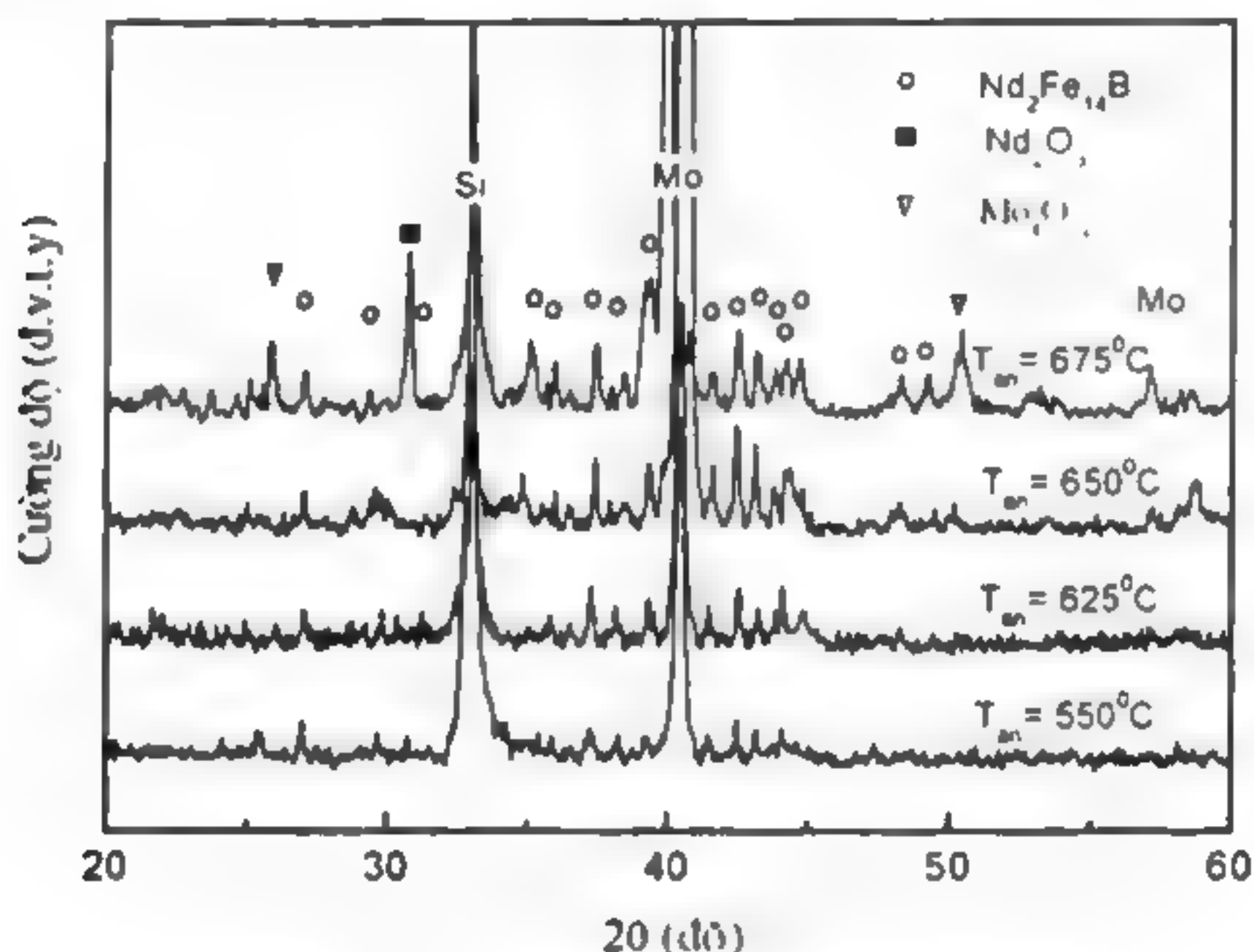
③ Xét với trường hợp lớp Nd-Fe-B được lắng đọng trên lớp đệm Mo có chiều dày $d_1 = 20$ nm sau đó được phủ lớp Mo bảo vệ có chiều dày $d_2 = 30$ nm.

Hình 3.32 trình bày giản đồ XRD của các mẫu ③ sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Đối với các nhiệt độ ủ ở 550°C , 625°C và 650°C chỉ có các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 xuất hiện (không kể các vạch của Si, Mo). Cường độ các vạch tăng theo giá trị của nhiệt độ ủ. Điều đó cho thấy rằng trong màng có chứa chủ yếu pha từ cứng 2:14:1. Khi nhiệt độ ủ tăng, kích thước hạt 2:14:1 tăng dẫn đến cường độ của các vạch đặc trưng tăng. Với nhiệt độ ủ 675°C , ngoài vạch đặc trưng của pha 2:14:1 còn xuất hiện vạch của pha Nd_2O_3 và vạch tương ứng với pha Mo_4O_{11} trên giản đồ XRD. Như vậy khi ủ ở nhiệt độ lớn hơn 650°C lớp Nd-Fe-B đã bị ôxy hoá và phản ứng với lớp Mo trong quá trình ủ.

Cấu trúc hạt và các lớp theo phương cắt ngang của các mẫu ③ sau phún xạ và sau khi ủ 650°C được khảo sát bằng ảnh HRSEM trên hình 3.33. Ta thấy mẫu sau khi phún xạ thể hiện cấu trúc vô định hình. Sau khi ủ, các hạt tinh thể trong lớp Nd-Fe-B xuất hiện rõ ràng, biên giới giữa lớp Nd-Fe-B và lớp Mo mất đi thể hiện có sự khuếch tán giữa hai lớp này. Tuy nhiên biên giới giữa đế Si và màng (bao gồm cả Mo và Nd-Fe-B) thẳng và rất rõ nét. Điều đó cho thấy không xảy ra phản ứng giữa màng với đế Si và sự liên kết giữa màng và đế khá tốt.

Từ các kết quả nghiên cứu cấu trúc màng bằng giản đồ XRD và ảnh HRSEM mặt gãy của các mẫu như đã trình bày ở trên cho thấy vai

trò rất rõ ràng của lớp đệm Mo đã ngăn cản phản ứng của lớp Nd-Fe-B với đế Si trong quá trình ủ. Giữa lớp đệm Mo và lớp Nd-Fe-B cũng đã xảy ra sự khuếch tán, tuy nhiên độ sâu khuếch tán chưa ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc của màng. Nguyên nhân cơ bản là do Mo có nhiệt độ nóng chảy cao và khả năng phản ứng của Mo với đế Si và lớp Nd-Fe-B yếu.

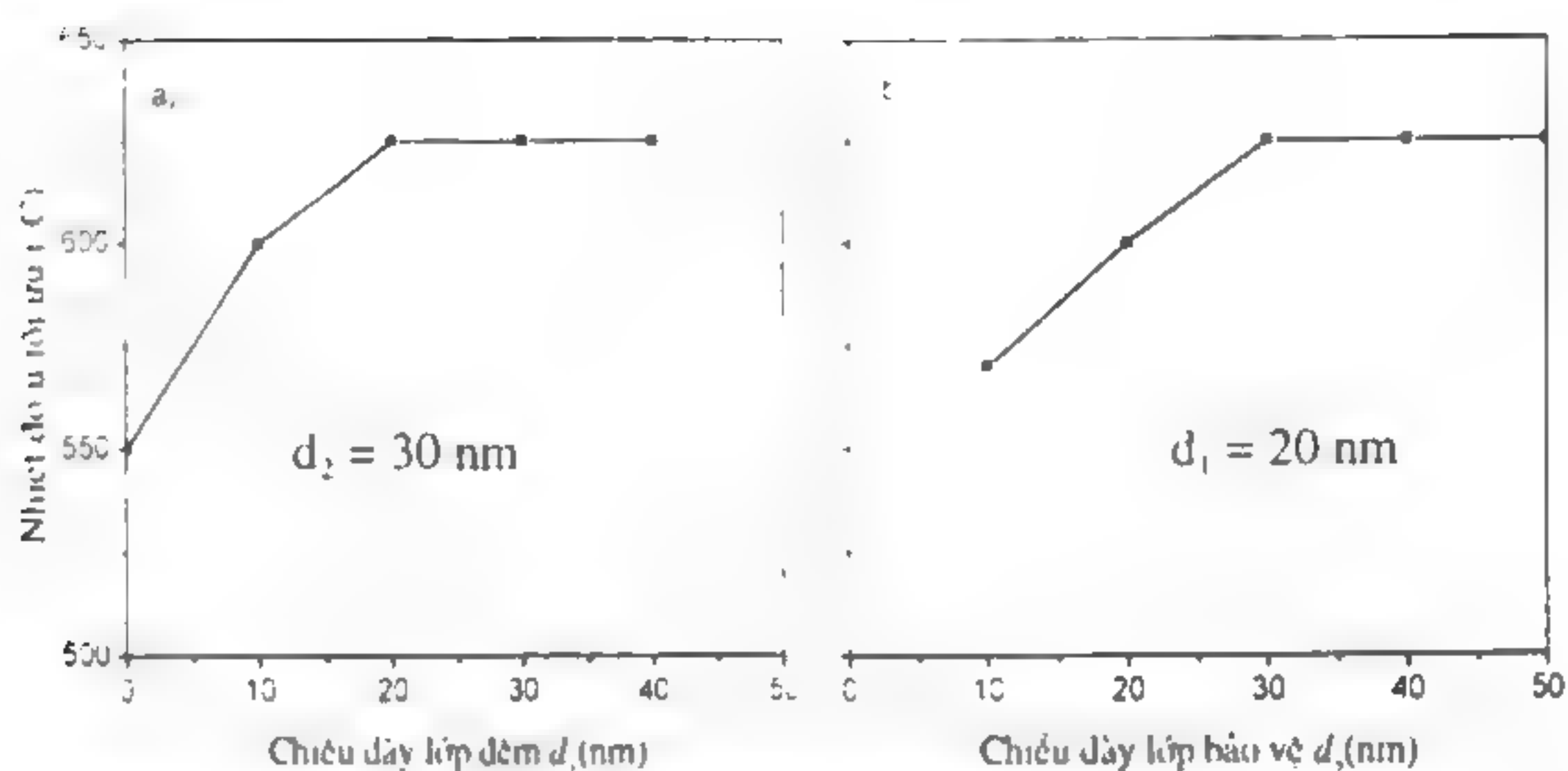


Hình 3.32. Giàn đồ XRD của các mẫu ❸ sau khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau (ghi trên hình) [3.15]

Chúng ta cũng có thể thấy rõ vai trò bảo vệ ô xi hoá của lớp Mo từ hình 3.33b. Lớp gần bề mặt màng có cấu trúc đặc sít ngăn cản sự thâm nhập của ô xy từ môi trường. Các hạt trong lớp Nd-Fe-B hình thành có biên hạt rất rõ thể hiện các tinh thể 2:14:1 có cấu trúc tốt.



Hình 3.33. Ảnh HRSEM theo phương cắt ngang của mẫu ❸ (a) sau phun xạ và (b) sau ủ ở 650°C [3.16]



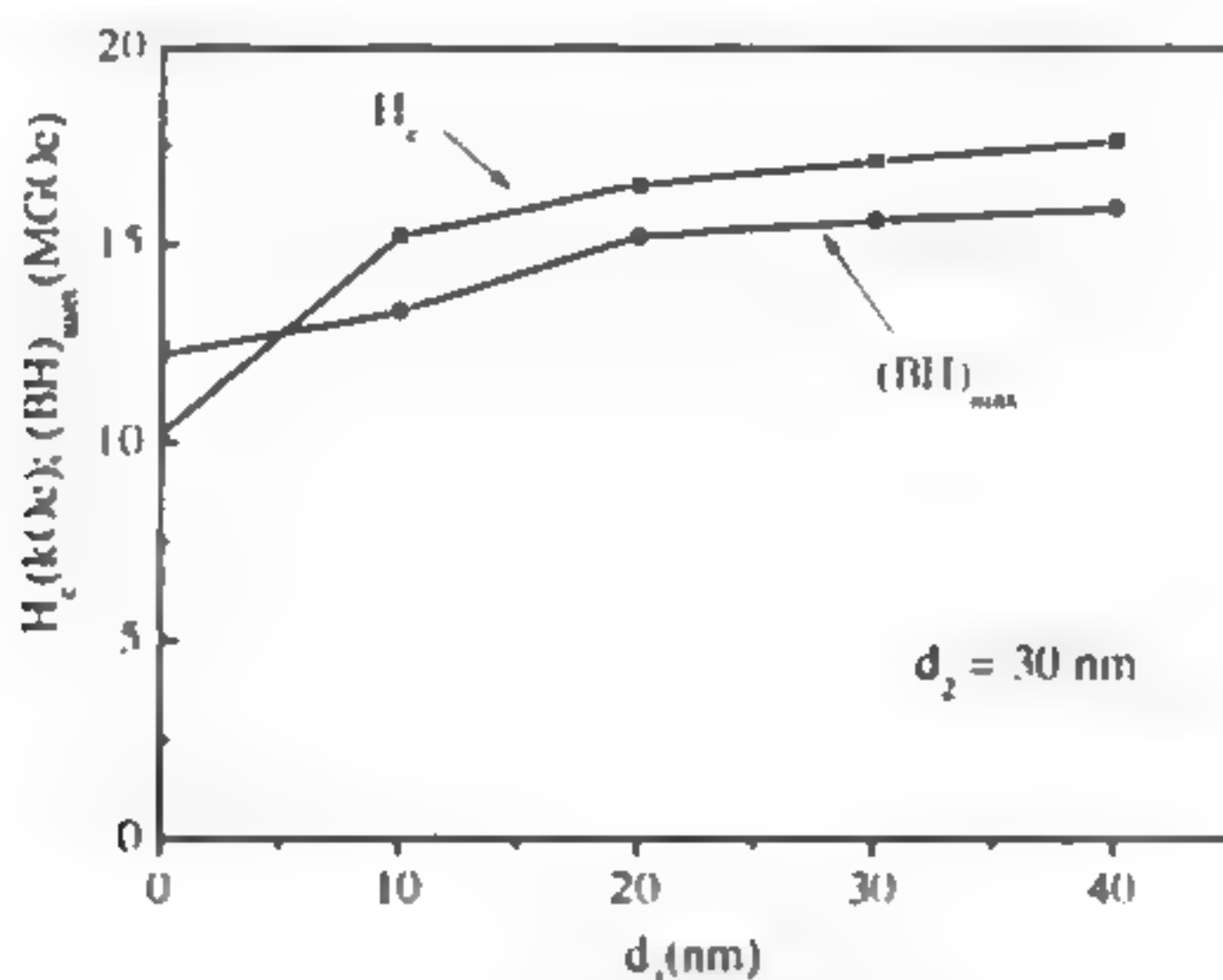
Hình 3.34. Đường cong phụ thuộc của nhiệt độ ủ tối ưu vào (a) d_1 , với d_2 duy trì ở 30 nm và (b) d_2 , với d_1 duy trì ở 20 nm [3.16]

✪✪ Tính chất từ [3.6]

Ảnh hưởng của chiều dày lớp đệm và bảo vệ Mo đến vi cấu trúc của màng Nd-Fe-B đã nghiên cứu [3.6] cho thấy ứng với mỗi chiều dày (lớp Mo) khác nhau sẽ tồn tại một giá trị nhiệt độ ủ tối ưu (T_{ano}) sao cho lớp Nd-Fe-B không bị ô xi hoá hoặc phản ứng với đế và cho màng có tính chất từ tốt nhất.

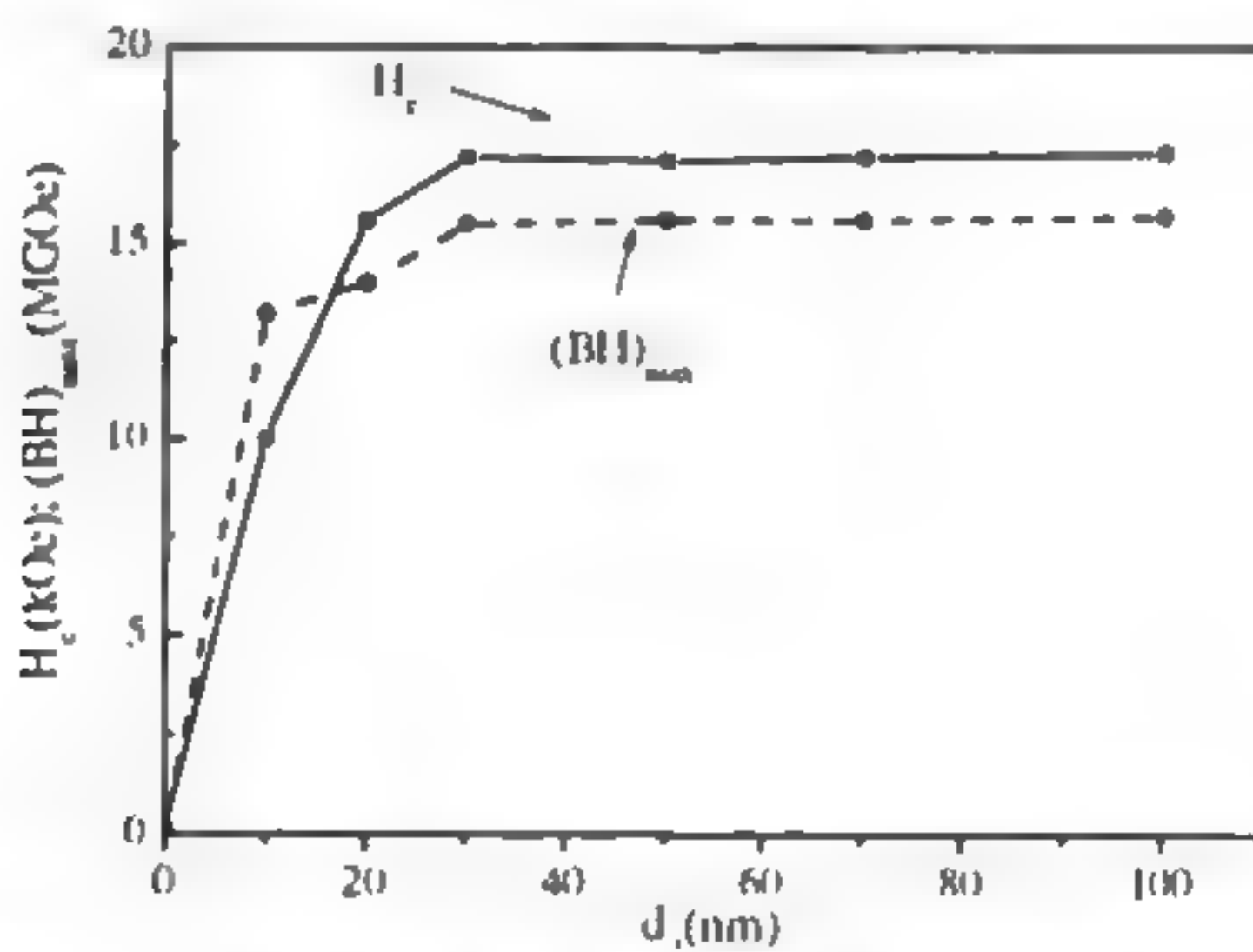
Giá trị nhiệt độ ủ tối ưu phụ thuộc vào chiều dày d_1 và d_2 được trình bày trên hình 3.34. Từ đó cho thấy với $d_1 = 0$, nhiệt độ ủ tối ưu là 550°C . Tăng nhiệt độ ủ cao hơn sẽ xảy ra phản ứng của lớp Nd-Fe-B với đế Si làm giảm tính chất từ của mẫu. Nhiệt độ ủ này tuy đã hình thành pha 2:14:1 nhưng sự tinh thể hoá của pha 2:14:1 xảy ra chưa hoàn toàn và có thể còn tồn tại một phần pha vô định hình làm cho biên hạt trên bề mặt gây không rõ ràng. Tăng chiều dày d_1 , đồng nghĩa với việc giảm khả năng phản ứng của lớp Nd-Fe-B với đế Si khi ủ ở nhiệt độ cao. Vì vậy T_{ano} tăng dẫn đến cấu trúc tinh thể 2:14:1 được kết tinh tốt hơn, giảm lượng pha vô định hình và làm biên hạt thể hiện rõ nét hơn là một trong những nguyên nhân nâng cao phẩm chất từ của màng (hình 3.35). Hình 3.34a cho thấy T_{ano} tăng đến giá trị bão hoà bằng 625°C khi d_1 tăng đến khoảng 20 nm. Tiếp tục tăng d_1 sẽ không

có lợi hơn về nhiệt độ ủ tối ưu mà ngược lại sẽ làm tăng độ nhám bề mặt và giảm khả năng liên kết của màng với đế Si.



Hình 3.35. Đường cong phụ thuộc của H_c , $(BH)_{max}$ vào d_2 , với nhiệt độ ủ tối ưu và d_1 duy trì bằng 30 nm [3.6]

Đối với màng không có lớp bảo vệ ($d_2 = 0$), trong điều kiện của nghiên cứu này, không có chế độ ủ nào để có thể hình thành pha từ cứng 2:14:1 trong màng. Vì vậy T_{ano} tại điểm $d_2 = 0$ được bỏ qua trên đường cong $T_{ano}(d_2)$ hình 3.36. Tăng chiều dày lớp Mo bảo vệ, cũng có nghĩa giảm khả năng ô xi hoá của lớp Nd-Fe-B trong quá trình bảo quản và quá trình ủ. Vì vậy T_{ano} đạt giá trị bão hoà khi $d_2 = 30$ nm.



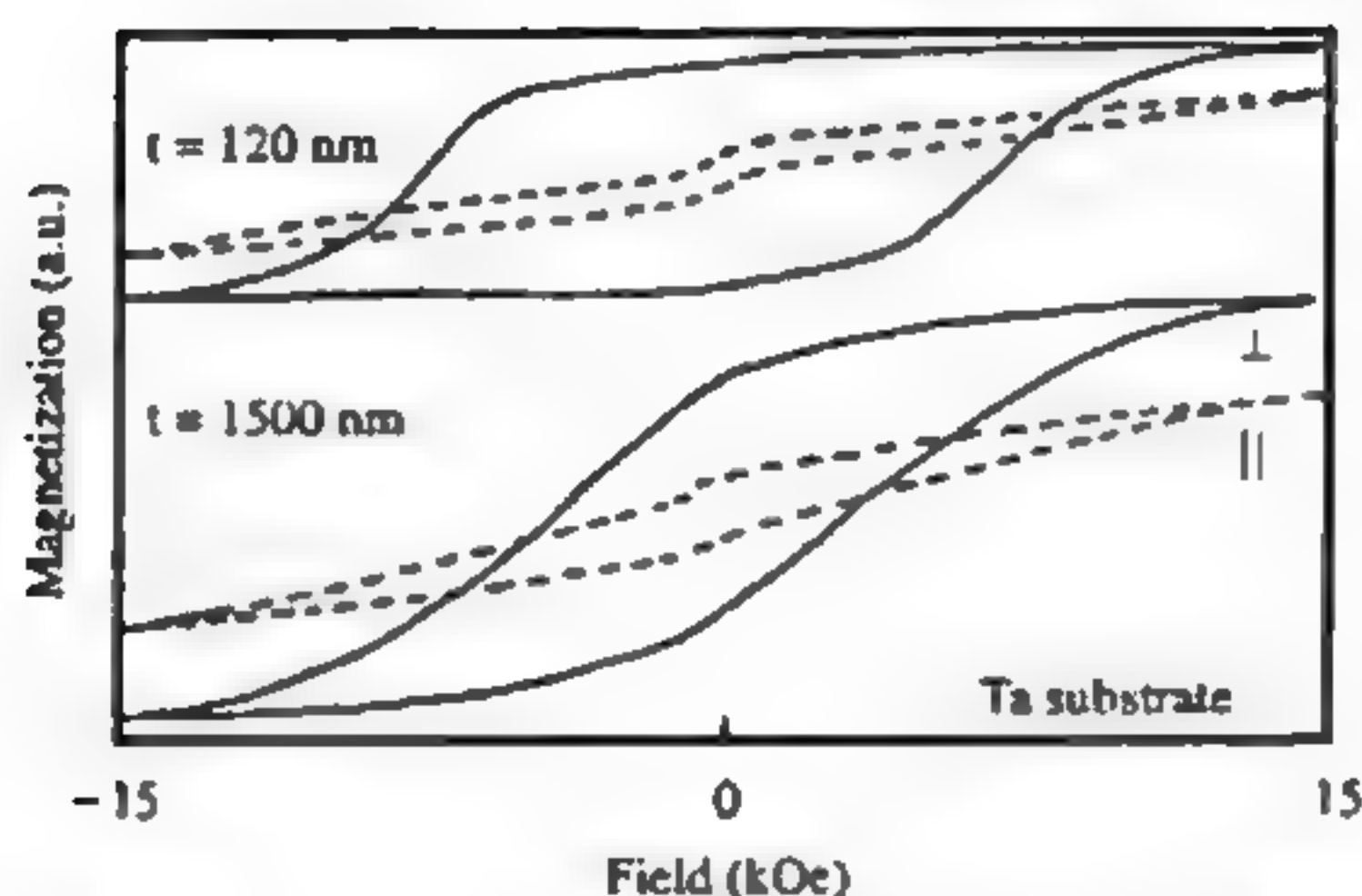
Hình 3.36. Đường cong phụ thuộc của H_c , $(BH)_{max}$ vào d_2 , với nhiệt độ ủ tối ưu và d_1 duy trì bằng 20 nm [3.6]

Từ các kết quả phân tích, đo đạc về thành phần các nguyên tố, vi cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B phụ thuộc vào bản chất, chiều dày lớp đệm và bảo vệ cho thấy vai trò của lớp đệm và lớp bảo vệ là hết sức quan trọng để có thể chế tạo được màng có tính chất từ cứng tốt. Khi không có lớp đệm, lớp Nd-Fe-B phản ứng mạnh với đế Si khi ủ ở nhiệt độ lớn hơn 600°C làm phá huỷ cấu trúc của màng. Pha 2:14:1 bị chuyển thành các pha chứa Si. Điều đó làm giảm nhiệt độ ủ tối ưu và giảm tính chất từ của màng. Khi không có lớp bảo vệ, màng bị ô xi hoá mạnh trong quá trình ủ và không thể kết tinh pha 2:14:1. Kết quả là màng có tính chất từ mềm. Khi tăng chiều dày lớp bảo vệ, chuyển pha vô định hình - tinh thể 2:14:1 đã xảy ra, cấu trúc màng bao gồm chủ yếu pha 2:14:1 là nguyên nhân tạo nên tính từ cứng của màng.

3.4.5. Ảnh hưởng của chiều dày lớp Nd-Fe-B

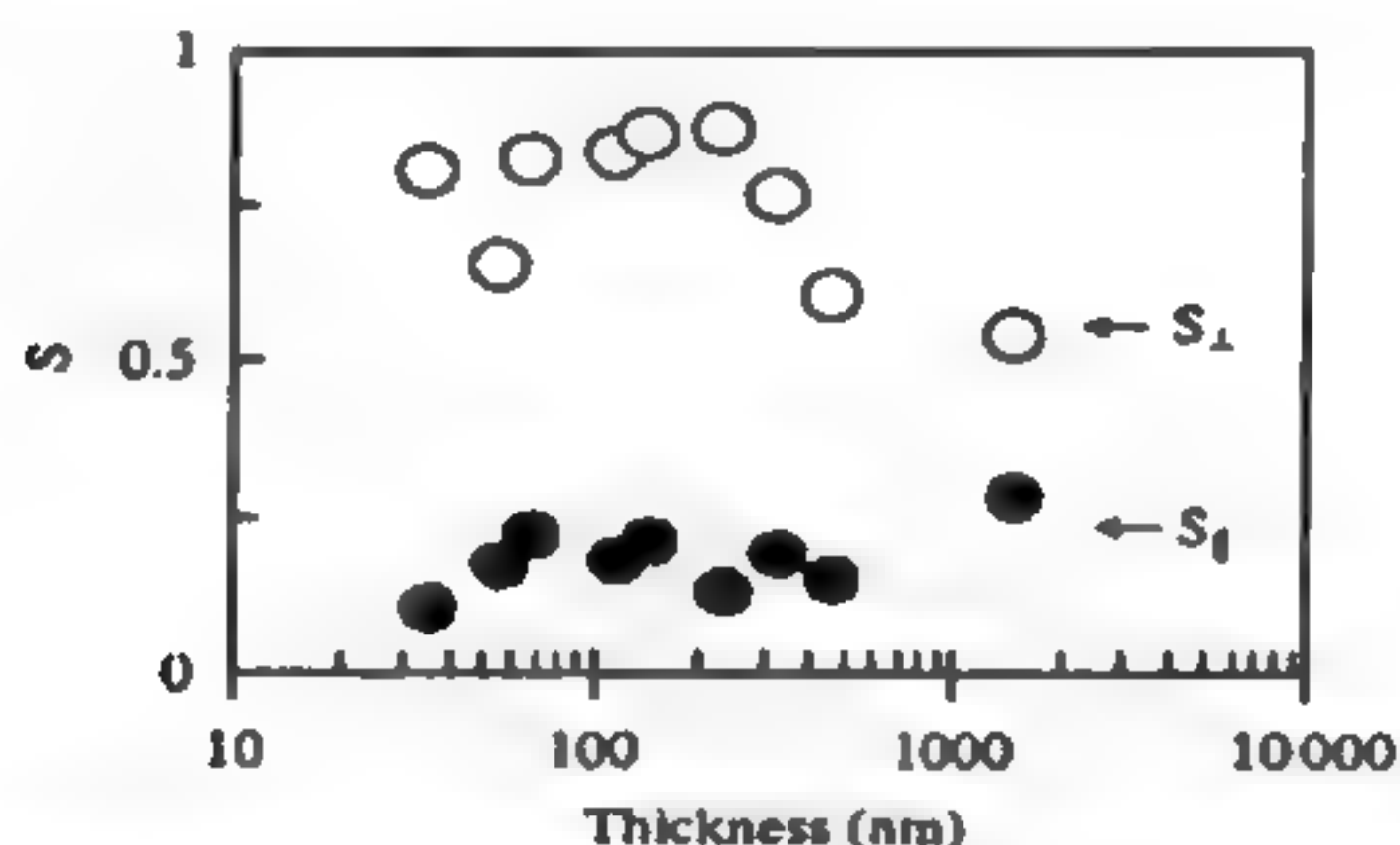
Như đã giới thiệu trong phần mở đầu, màng mỏng Nd-Fe-B có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực với các yêu cầu về độ dày khác nhau. Trong công nghệ MEMS, các màng thường được dùng với chiều dày cỡ vài μm trong khi trong công nghệ ghi từ chỉ cỡ vài chục nm. Vì vậy, việc nghiên cứu cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B phụ thuộc vào chiều dày là rất quan trọng để có thể chế tạo được màng phù hợp với các ứng dụng khác nhau. Từ những kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của chế độ ủ và chiều dày lớp đệm, lớp bảo vệ đến cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B cho chúng ta thấy lớp Nd-Fe-B có phản ứng với lớp đệm, đế Si và ô xi từ môi trường. Mức độ phản ứng phụ thuộc vào chiều dày lớp đệm và chế độ ủ. Với chiều dày lớp Nd-Fe-B nhỏ sự ảnh hưởng này sẽ càng rõ nét. Chiều dày lớp Nd-Fe-B càng lớn thì sự ảnh hưởng của các phản ứng trên là ít, tuy nhiên kích thước hạt của pha 2:14:1 lại tăng.

Các tác giả [3.17] đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của chiều dày lớp Nd-Fe-B đến sự định hướng tinh thể, cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B. Màng được phún xạ với chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ thay đổi từ 30 nm đến 1500 nm trên đế Ta có nhiệt độ 550°C .



Hình 3.37. Đường cong từ trễ của màng $NdFeB$ với chiều dày d_{NdFeB} khác nhau [3.17]

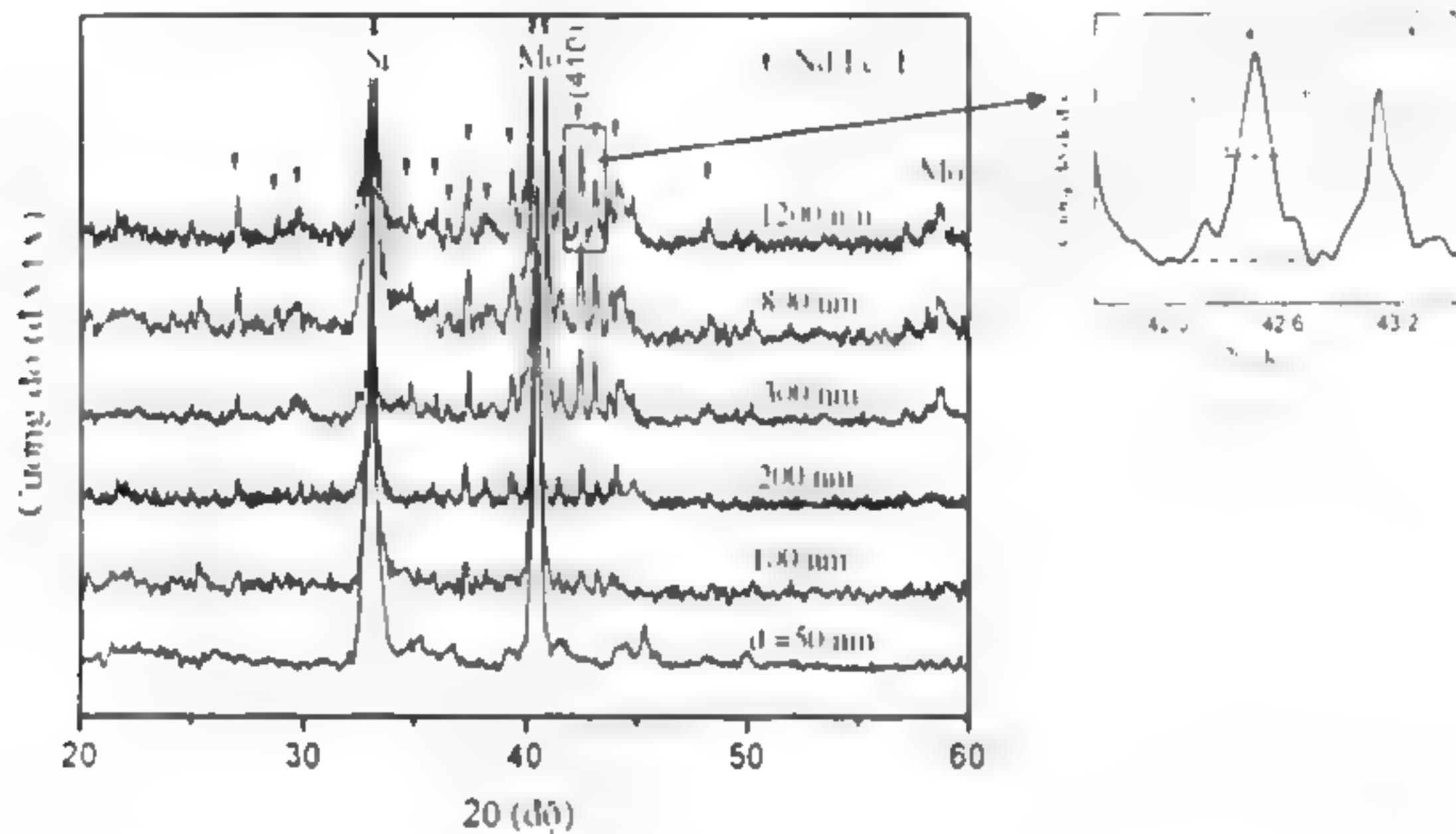
Hình 3.37 trình bày đường cong từ trễ của màng $Nd-Fe-B$ với chiều dày $d_{Nd-Fe-B}$ khác nhau. Kết quả cho thấy với $d_{Nd-Fe-B} = 120$ nm, tính dị hướng từ vuông góc trong màng thể hiện rõ nét. Cấu trúc dị hướng từ vuông góc giảm mạnh khi chiều dày $d_{Nd-Fe-B}$ tăng đến 1500 nm. Điều đó được giải thích do tăng chiều dày màng dẫn đến tăng kích thước hạt 2:14:1 và sự phát triển hạt có định hướng rối loạn ngẫu nhiên.



Hình 3.38. Sự phụ thuộc tỷ số $S = M_r/M_s$ vào chiều dày d_{NdFeB} [3.17]

Hình 3.38 trình bày sự phụ thuộc của tỷ số $S = M_r/M_s$ vào chiều dày $d_{Nd-Fe-B}$. Có thể thấy rõ rằng S_{\perp} luôn luôn lớn hơn S_{\parallel} trong toàn bộ dải chiều dày $d_{Nd-Fe-B}$, thể hiện màng có cấu trúc dị hướng vuông góc. Tuy nhiên, tính dị hướng vuông góc giảm rõ rệt khi chiều dày màng lớn hơn 500 nm.

Các nghiên cứu của tác giả [3.17] về sự ảnh hưởng của chiều dày lớp Nd-Fe-B đến vi cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B được trình bày dưới đây. Các màng được chế tạo với thành phần và cấu trúc: Si/Mo(20 nm)/Nd₂₀Fe₇₁B₉($d_{\text{Nd-Fe-B}}$)/Mo(30 nm) ($d_{\text{Nd-Fe-B}} = 50 \div 1200$ nm) với công suất và áp suất phun xạ duy trì ở 300W và 20 mTorr.



Hình 3.39. Giản đồ XRD của các mẫu có chiều dày lớp NdFeB khác nhau (sau khi ủ ở 650°C). Hình nhỏ bên trên góc phải là phóng to của vùng [3.15]

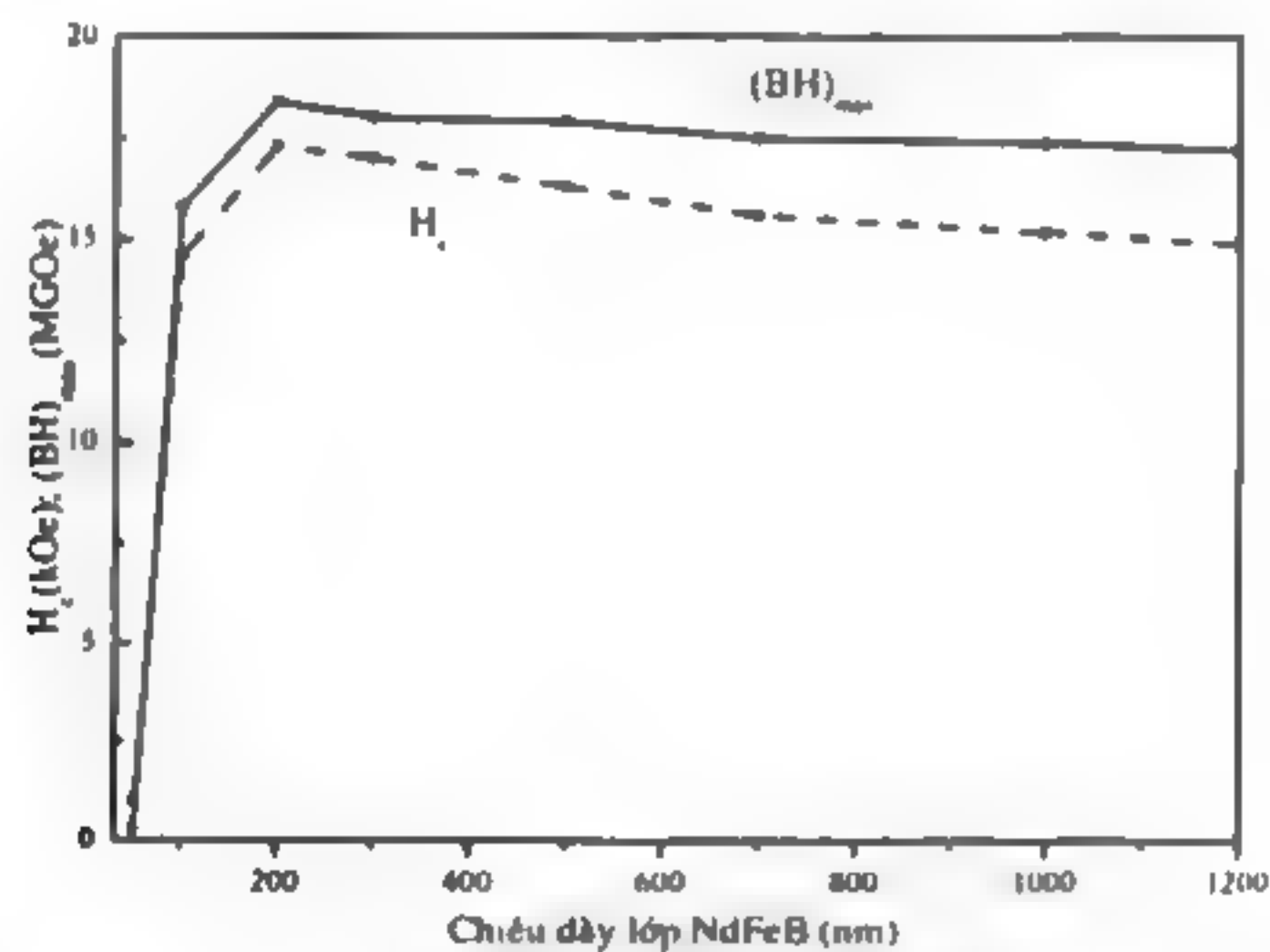
Bảng 3.5 Kích thước hạt pha 2:14:1 tính theo công thức Scherrer với chiều dày lớp Nd-Fe-B khác nhau [3.15].

$d_{\text{Nd-Fe-B}}$ (nm)	100	200	300	500	800	1200
$d_{2:14:1}$ (nm)	65	73	89	123	154	192

Hình 3.39 trình bày giản đồ XRD của các mẫu có chiều dày lớp Nd-Fe-B khác nhau sau khi ủ ở 650°C. Với mẫu $d_{\text{Nd-Fe-B}} = 50$ nm, không xuất hiện các vạch đặc trưng của pha 2:14:1. Quan sát kết quả phân tích thành phần phụ thuộc vào chiều sâu màng sau khi ủ trên hình 3.27 có thể thấy chiều sâu khuếch tán của lớp Mo vào lớp Nd-Fe-B vào khoảng 30 nm. Vì vậy, với chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}} = 50$ nm, lớp Nd-Fe-B đã bị Mo thâm nhập hoàn toàn từ lớp đệm và lớp bảo vệ tạo nên

các hợp kim chứa Mo và là nguyên nhân không tạo được pha 2:14:1 khi ủ. Đối với các mẫu có chiều dày lớn hơn 100 nm, các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 xuất hiện khá rõ, cường độ càng mạnh đối với chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ càng lớn. Nguyên nhân này có thể giải thích do tỷ phần pha 2:14:1 trong màng tăng và kích thước hạt càng lớn khi chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ tăng.

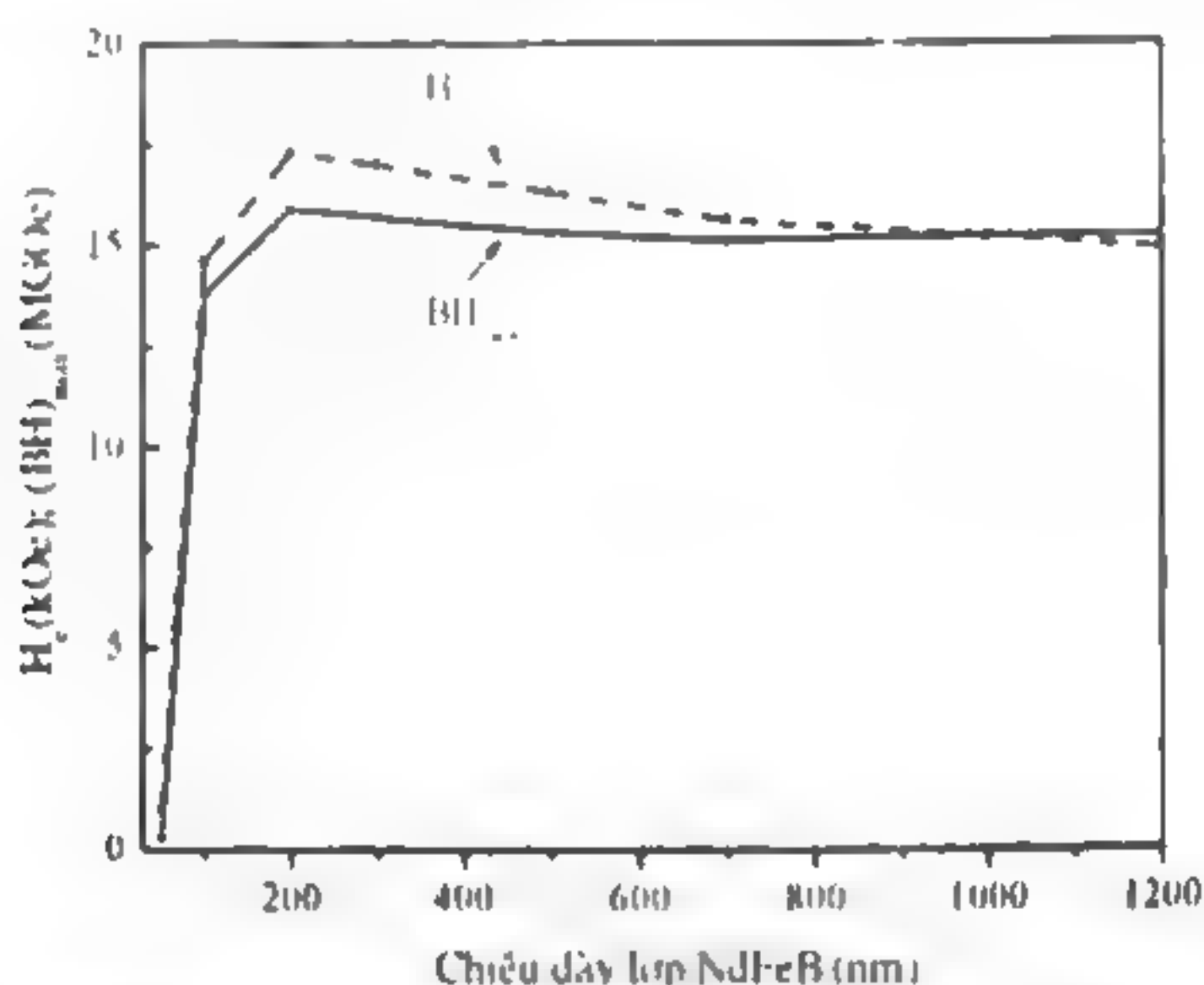
Kích thước hạt của pha 2:14:1 được tính theo độ rộng bán vạch của vạch (410) trên giản đồ XRD hình 3.39. Lý do chọn vạch này để tính kích thước hạt vì vạch này có cường độ mạnh nhất và không có sự chồng vạch. Khi tính kích thước hạt, cường độ vạch (410) và góc θ được phóng to như hình nhỏ góc trên bên phải. Tính kích thước hạt d_{2141} của pha 2:14:1 theo công thức Scherrer cho các mẫu có chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ từ 100 nm đến 1200 nm cho kết quả ở bảng 3.5. Có thể thấy rằng kích thước hạt của pha 2:14:1 tăng nhanh khi chiều dày lớp Nd-Fe-B tăng.



Hình 3.40. Đường cong phụ thuộc của H_c và $(BH)_{\max}$ vào $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ [3.6]

Đường cong phụ thuộc của H_c và $(BH)_{\max}$ vào chiều dày lớp Nd-Fe-B được trình bày trên hình 3.40. Rõ ràng tính chất từ của màng phụ thuộc rất mạnh vào chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ trong khoảng giá trị thấp. Với độ dày $d_{\text{Nd-Fe-B}} = 50$ nm, H_c và $(BH)_{\max}$ gần bằng không do không hình thành pha từ cứng 2:14:1. H_c và $(BH)_{\max}$ tăng mạnh đến 17.4 kOe và 15.9 MGOe khi $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ tăng từ 50 nm đến 200 nm. Nguyên nhân tăng đột biến này là do sự xuất hiện của pha 2:14:1 (hình 3.39). Tuy nhiên

khi giá trị $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ tăng tiếp đến 1200 nm, H_c và $(BH)_{\text{max}}$ có xu thế giảm dần. Sự suy giảm của H_c có thể giải thích do sự lớn lên của kích thước hạt khi chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ tăng (bảng 3.5) dẫn đến giảm các tâm hãm vách dịch chuyển đô men. Đối với $(BH)_{\text{max}}$, giá trị độ lớn phụ thuộc mạnh vào cả M_r và H_c chỉ khi $H_c < 4\pi M_r$. Còn khi $H_c > 4\pi M_r$, $(BH)_{\text{max}}$ chỉ phụ thuộc vào M_r . Chúng ta biết rằng, giá trị $4\pi M_r$ thường có giá trị trong khoảng 7 đến 10 kG đối với vật liệu 2:14:1 đẳng hướng. Ở đây có thể thấy $H_c \gg 4\pi M_r$. Vì vậy giá trị $(BH)_{\text{max}}$ phụ thuộc chủ yếu vào M_r , mà M_r suy giảm ít khi chiều dày $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ tăng từ 200 nm đến 1200 nm (hình 3.41).



Hình 3.41. Đường cong phụ thuộc của H_c và $(BH)_{\text{max}}$ vào $d_{\text{Nd-Fe-B}}$ [3.6]

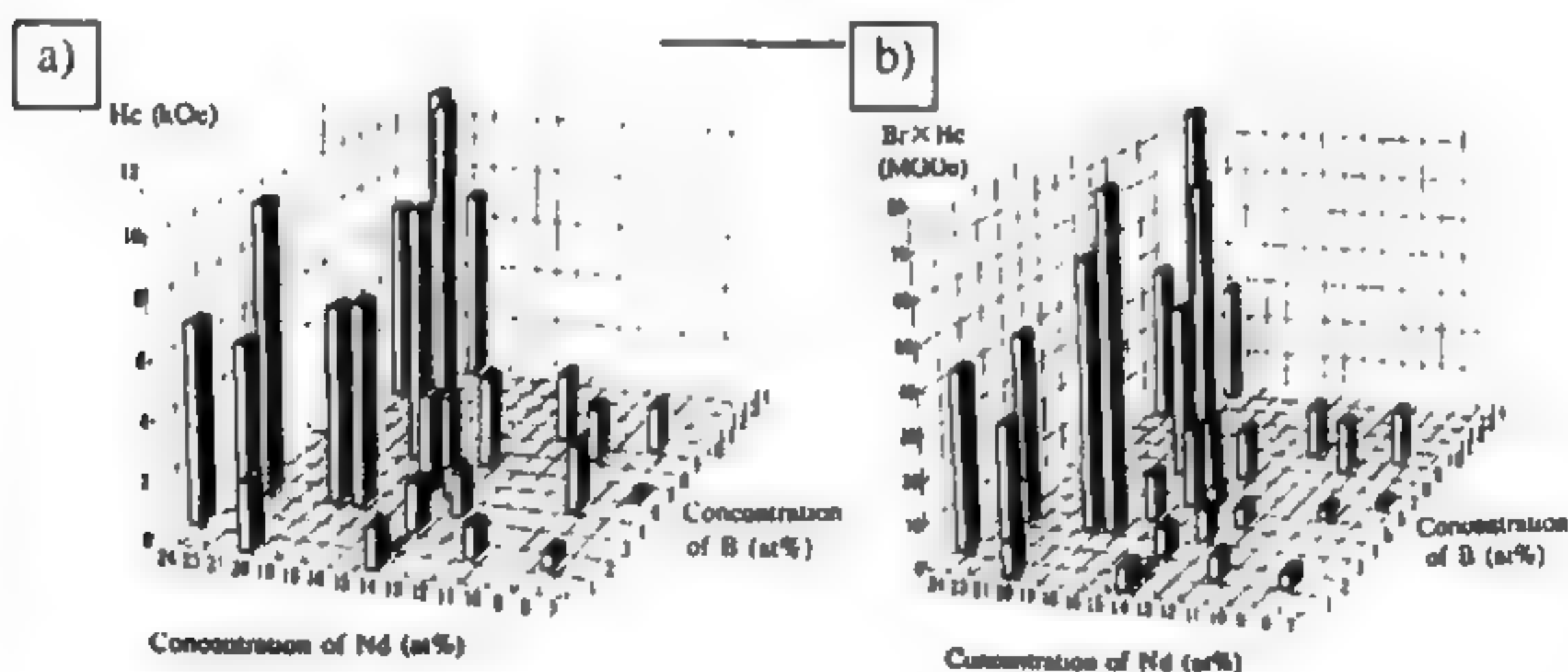
Từ những kết quả phân tích trên cho thấy rằng màng Nd-Fe-B có tính chất từ kém khi chiều dày nhỏ hơn 100 nm do phản ứng của lớp Mo với lớp Nd-Fe-B trong quá trình ủ. Tính chất từ của màng tốt nhất khi lớp Nd-Fe-B có chiều dày khoảng 200 nm. Tiếp tục tăng chiều dày lớp Nd-Fe-B, tính chất từ có xu thế giảm do kích thước hạt tăng và một số tính chất của vật liệu màng chuyển dần sang vật liệu khối.

3.4.6. Ảnh hưởng của thành phần màng [3.18]

* Ảnh hưởng của thành phần Nd

Cả 3 nguyên tố Nd, Fe và B đều có vai trò quyết định đến sự cấu thành của pha 2:14:1. Tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B ngoài

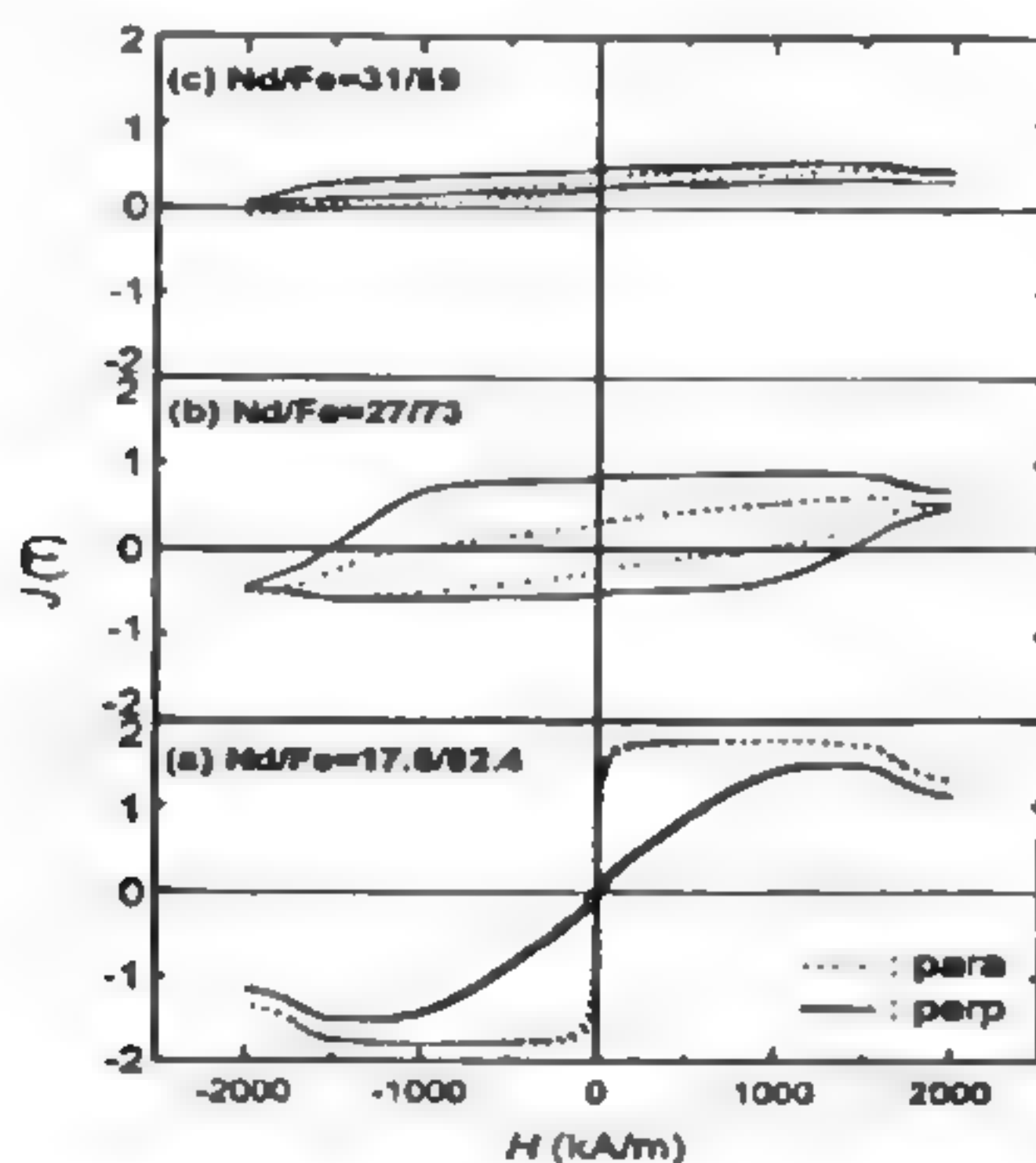
sự phụ thuộc chủ yếu vào sự có mặt của pha từ cứng 2:14:1 còn phụ thuộc vào các pha khác như pha giàu Nd, có vai trò làm tăng lực kháng từ. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng nếu chỉ có pha 2:14:1 với kích thước tinh thể lớn trong vật liệu có cấu trúc khối (hợp kim Nd-Fe-B đúc) thì vật liệu đó vẫn thể hiện đặc tính từ mềm do quá trình từ hoá và đảo từ xảy ra một cách dễ dàng nhờ sự dịch chuyển vách đô men. Vì vậy để cải thiện tính từ cứng của vật liệu cần phải tạo ra các "chướng ngại vật" nhằm cản trở sự dịch chuyển vách đô men làm tăng lực kháng từ. Có hai cách thường được sử dụng là: chế tạo vật liệu có cấu trúc hạt mịn bằng công nghệ nguội nhanh và pha tạp thêm các pha phi từ phân tán. Phương pháp đơn giản nhất để pha thêm pha phi từ phân tán là tăng hàm lượng Nd để tạo pha giàu Nd được hình thành xen kẽ các hạt của pha 2:14:1. Vì vậy sự ảnh hưởng của thành phần Nd đến cấu trúc và tính chất từ của nam châm Nd-Fe-B nói chung và màng mỏng Nd-Fe-B nói riêng được quan tâm nhiều nhất.



Hình 3.42. Sự phụ thuộc của H_c và $(BH)_{max}$ vào hàm lượng Nd và B [3.17]

Sự phụ thuộc của cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B vào tỷ phần Nd đã được S.N.Piramanayagam và cộng sự nghiên cứu [3.17]. Hình 3.42 trình bày sự phụ thuộc của H_c và $(BH)_{max}$ vào hàm lượng Nd và B. Kết quả cho thấy H_c và $(BH)_{max}$ đạt giá trị cực đại khi hàm lượng Nd vào khoảng 20% và B vào khoảng 10%. Hình 3.43 trình bày sự phụ thuộc của đường cong từ trễ vào tỷ phần Nd/Fe. Như vậy, có thể thấy rõ rằng tính chất từ tối ưu không chỉ phụ thuộc mạnh vào tỷ

phần Nd/Fe, đồng thời phụ thuộc vào công nghệ chế tạo. Có nghĩa là phụ thuộc vào vi cấu trúc của màng. Tuy nhiên, có thể thấy một điểm chung đạt được của các tác giả là tính chất từ đạt được tối ưu đều với tỷ phần Nd/Fe lớn hơn rất nhiều so với tỷ phần trong pha 2:14:1 ($\sim 12.5/87.5$). Điều đó cho thấy sự tồn tại của pha giàu Nd trong màng Nd-Fe-B là hết sức quan trọng trong việc hình thành pha 2:14:1 và nâng cao tính chất từ của màng.



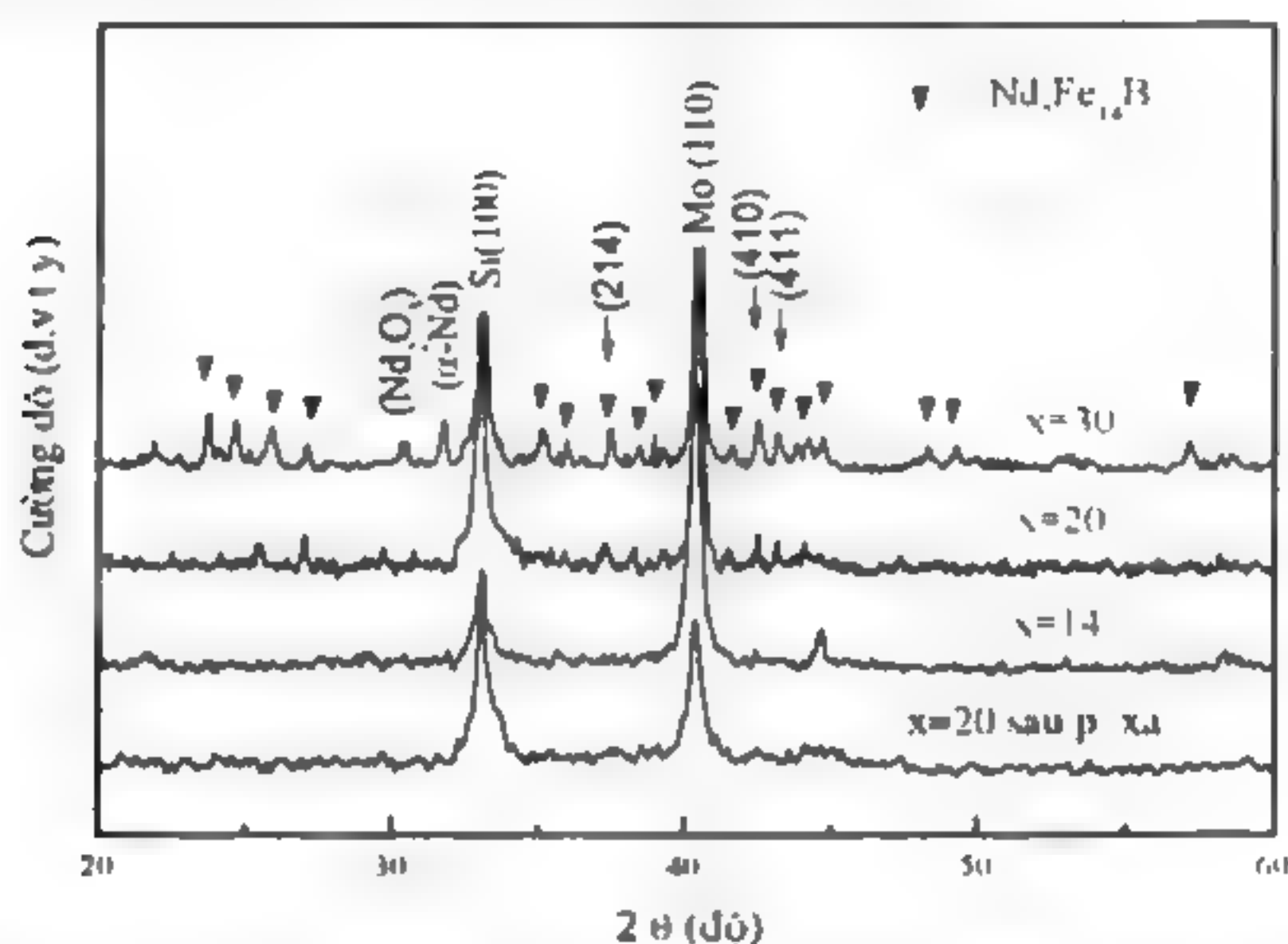
Hình 3.43. Đường cong từ trễ của màng NdFeB với tỷ phần Nd/Fe khác nhau [3.17]

Ảnh hưởng của thành phần Nd đến nhiệt độ tạo pha, cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B cũng đã được các tác giả [3.6, 3.18] nghiên cứu. Các mẫu được chế tạo theo cấu trúc: Si/Mo(20 nm)/Nd_xFe_{91-x}B₉(500 nm)/Mo(30 nm) ($x = 14; 20$ và 30). Chế độ phun xạ ở áp suất 20 mTorr và công suất 300 W. Mẫu sau khi chế tạo được ủ ở nhiệt độ từ 450°C đến 675°C.

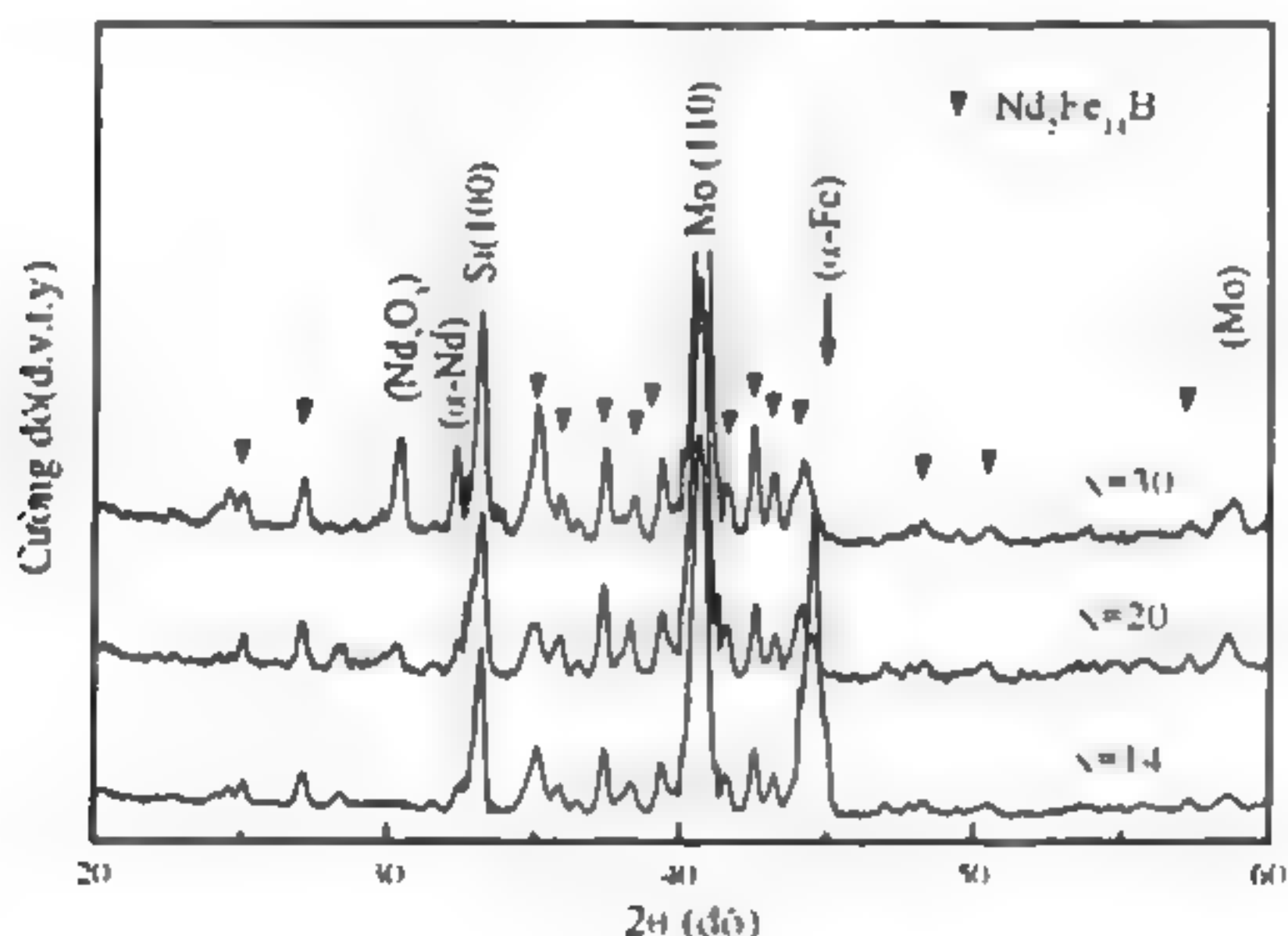
❶ Vi cấu trúc

Hình 3.44 trình bày giản đồ XRD của các mẫu sau khi ủ ở 550°C và mẫu $x = 20$ sau phun xạ. Sau khi ủ ở 550 °C mẫu với thành phần

$x = 14$ chỉ có các vạch đặc trưng của Mo, Si và α -Fe mà chưa xuất hiện vạch đặc trưng của pha từ cứng 2:14:1. Trong khi đối với các mẫu có thành phần $x = 20$ và 30, pha 2:14:1 đã xuất hiện khá rõ nét. Với $x = 30$ trên giản đồ còn xuất hiện các vạch tại góc $2\theta = 30,5^\circ$ và $32,5^\circ$ tương ứng với các pha Nd_2O_3 và α -Nd.



Hình 3.44. Giản đồ XRD của các mẫu màng NdFeB với thành phần $x = 14, 20, 30\%$ sau khi ủ ở 550°C và mẫu với $x = 20$ sau phún xạ [3.6]



Hình 3.45. Giản đồ XRD của mẫu màng NdFeB với thành phần $x = 14, 20, 30$ sau khi ủ ở 650°C [3.6, 3.18]

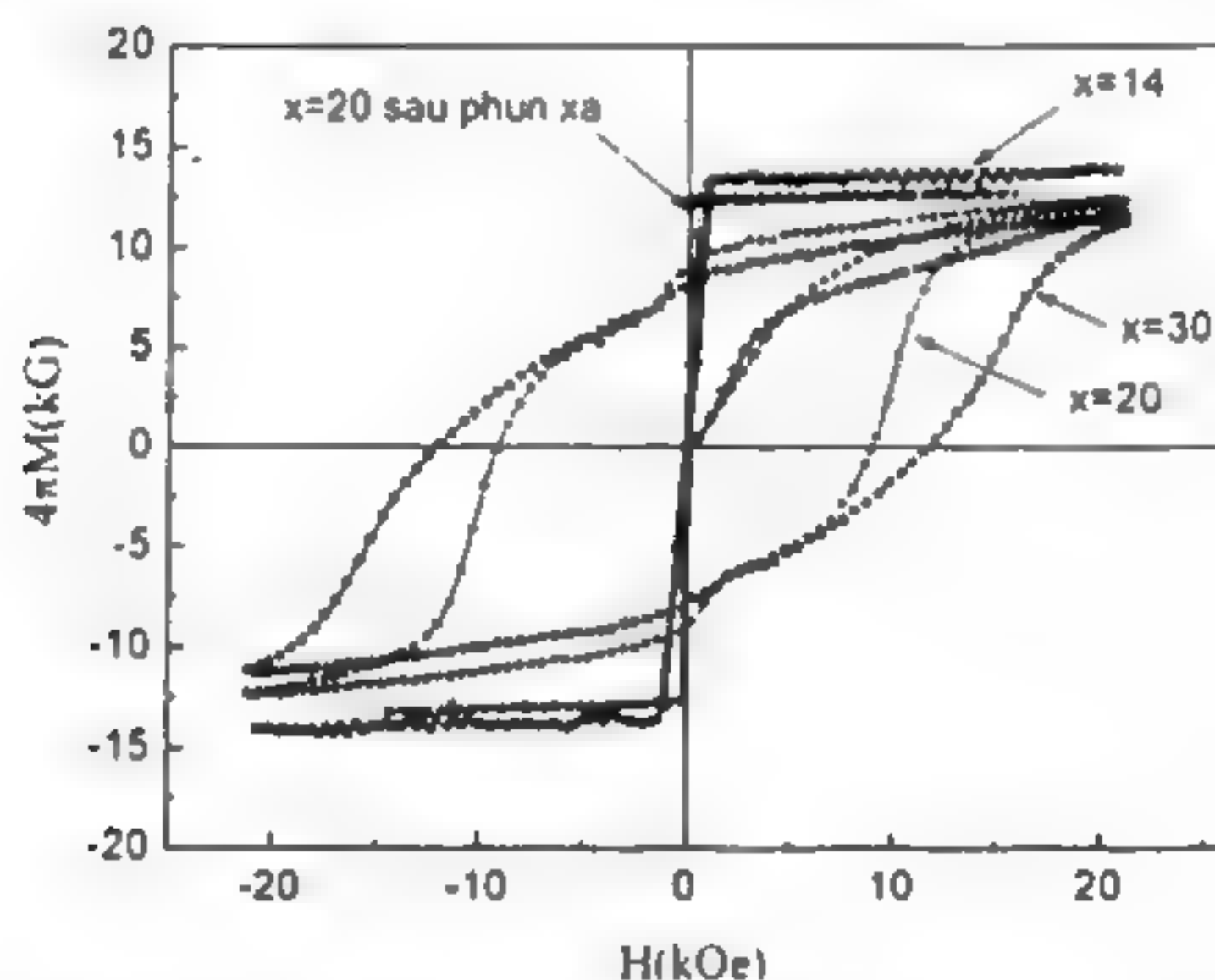
Tăng nhiệt độ ù lên 650°C , các mẫu đều xuất hiện pha 2:14:1 rõ ràng trên giản đồ XRD hình 3.45. Cường độ vạch của pha Nd_2O_3 và α -Nd tăng mạnh đối với mẫu $x = 30$. Tỷ lệ ba vạch có cường độ mạnh nhất của pha 2:14:1 trên hình 3.45 là $(214): (410): (411) = 82 : 100 : 70$. So sánh với cường độ vạch chuẩn trong cấu trúc đa tinh thể 2:14:1 đẳng hướng là $(214): (410): (411) = 79 : 100 : 68$. Đồng thời không có vạch nào của pha 2:14:1 có cường độ vượt trội. Từ đó có thể cho rằng cấu trúc tinh thể của pha 2:14:1 trong màng là đẳng hướng với trục c .

② Tính chất từ

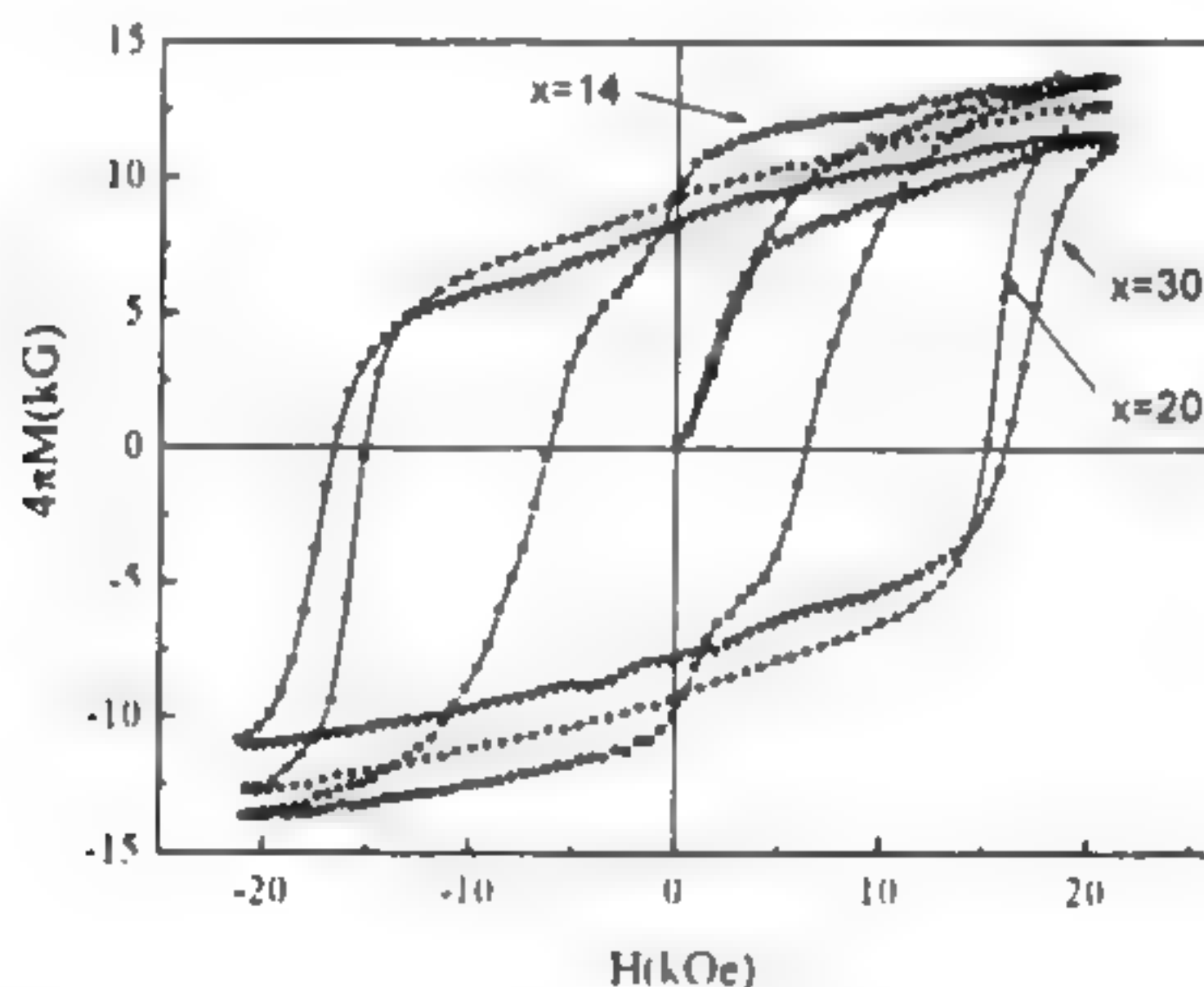
Đường cong từ trễ của các mẫu màng với $x = 14, 20, 30$ sau khi ủ ở 550°C và mẫu $x = 20$ sau phún xạ được trình bày trên hình 3.46. Mẫu sau phún xạ và mẫu với $x = 14$ có H_c thấp, thể hiện tính từ mềm. Mẫu với $x = 20$ và $x = 30$ đã thể hiện tính từ cứng, tuy nhiên với mẫu $x = 20$ vẫn còn xuất hiện "hôm" ở góc phần tư thứ hai. Chứng tỏ rằng trong màng còn chứa một phần thể tích pha từ mềm, quan sát giản đồ XRD trên hình 3.44 với đường $x = 20$ không thấy các vạch đặc trưng của pha từ mềm nào. Mặt khác với nhiệt độ ù này là khá thấp để đạt được cấu trúc và tính chất từ tối ưu. Vì vậy có thể cho rằng pha từ mềm trong mẫu có thể là pha vô định hình và kích thước các pha không thoả mãn cho điều kiện tương tác trao đổi đàn hồi.

Tăng nhiệt độ ù đến 650°C , các mẫu đều thể hiện tính từ cứng. Với mẫu $x = 14$, đường cong từ trễ thể hiện sự tồn tại hai pha có H_c khác nhau, một pha từ cứng và một pha từ mềm, không tương tác trao đổi đàn hồi. Kết hợp với giản đồ XRD trên hình 3.45 có thể cho rằng pha từ cứng là 2:14:1 còn có pha từ mềm là α -Fe. Như vậy, một lần nữa có thể khẳng định tính chất từ cứng của màng mỏng Nd-Fe-B là do đóng góp của pha 2:14:1. Tuy nhiên, để thu được màng có tính chất từ tốt thì hàm lượng của Nd trong màng phải cao hơn khá nhiều so với trong thành phần của pha 2:14:1 (Nd khoảng 11,8% nguyên tử) như trong nam châm nguội nhanh hay nam châm thiếu kết. Nguyên nhân chính là do chuyển pha trong màng mỏng là chuyển pha rắn \leftrightarrow rắn và trong màng được chế tạo bằng phương pháp phún xạ, ở trạng thái vô định hình, thường có nhiều lỗ xóp. Vì vậy khả năng khuếch tán của

các nguyên tử thấp dẫn đến khó hình thành pha trật tự 2:14:1. Khi tăng hàm lượng Nd, do nhiệt độ nóng chảy của Nd thấp hơn nhiều so với Fe, đồng thời nhiệt độ kết tinh của pha α - Nd từ trạng thái vô định hình là khá thấp (khoảng 300 °C) nên khả năng khuếch tán của các nguyên tử Nd được tăng cường, dẫn đến việc hình thành pha 2:14:1 trong màng thuận lợi hơn. Đây cũng là nguyên nhân chính dẫn đến việc giảm nhiệt độ hình thành pha 2:14:1 khi tăng hàm lượng Nd trong màng.



Hình 3.46. Đường cong từ trễ của mẫu màng NdFeB với thành phần $x = 14, 20, 30$ sau khi ủ ở 550°C và mẫu $x = 20$ sau phun xạ [3.6]



Hình 3.47. Đường cong từ trễ của các mẫu $x = 14, 20, 30$ ủ ở 650°C [3.6]

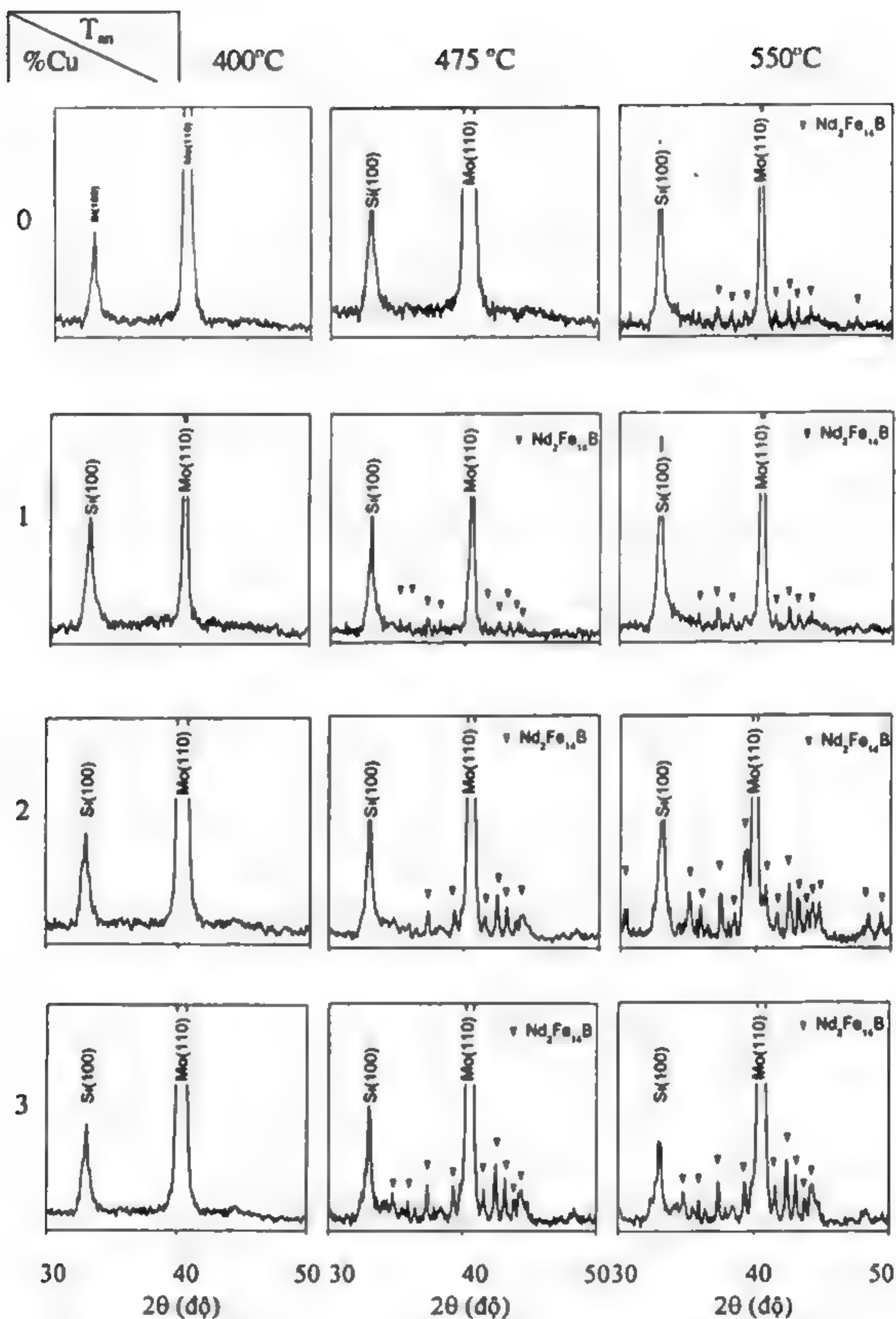
* Ảnh hưởng của hàm lượng pha tạp Cu

Có thể tạo pha 2:14:1 trong màng Nd-Fe-B bằng hai cách: hoặc màng được lắng đọng trực tiếp với nhiệt độ đế khoảng 600°C , hoặc mẫu được phún xạ trên đế ở nhiệt độ phòng sau đó ủ ở khoảng 600°C [3.19]. Như vậy, khi ứng dụng màng Nd-Fe-B trong các linh kiện, thiết bị sẽ bị hạn chế bởi những chi tiết khác về nhiệt độ tới hạn của những chi tiết này. Vì vậy một trong những mục tiêu quan trọng là cần phải chế tạo màng Nd-Fe-B với chế độ xử lý nhiệt hay nhiệt độ hình thành pha 2:14:1 càng gần nhiệt độ phòng càng tốt.

Ảnh hưởng của hàm lượng Cu đến cấu trúc và tính chất của màng được các tác giả [3.19] nghiên cứu. Các mẫu được chế tạo theo cấu trúc: Si/Mo(20 nm)/Nd₂₀Fe_{71-x}Cu_xB₉(800 nm)/Mo(30 nm), với $x = 0 \div 3$. Các mẫu được chế tạo ở công suất phún xạ 300W, áp suất 20 mTorr. Sau chế tạo, các mẫu được ủ theo chế độ TA ở các nhiệt độ $T_{\text{an}} = 400^{\circ}\text{C}$, 475°C và 550°C .

❶ Vi cấu trúc

Giản đồ nhiễu xạ XRD của các mẫu với thành phần Cu khác nhau sau khi ủ theo chế độ TA ở 650°C được trình bày trên hình 3.48. Như đã thể hiện trên hình 3.48, với nhiệt độ T_{an} bằng 400°C , không có các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 xuất hiện trên tất cả các mẫu. Tăng nhiệt độ ủ T_{an} lên 475°C , mẫu không pha tạp Cu ($x = 0$) vẫn chưa xuất hiện vạch đặc trưng của pha 2:14:1, trong khi các mẫu có pha tạp Cu ($x > 0$) các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 đã xuất hiện với cường độ tăng theo giá trị của x . Với nhiệt độ ủ T_{an} bằng 550°C , vạch đặc trưng của pha 2:14:1 đã thể hiện rõ nét trên các mẫu. Như vậy có thể thấy rằng nhiệt độ tạo pha 2:14:1 giảm khoảng 70°C khi pha tạp 1% Cu. Cơ chế của việc giảm nhiệt độ tạo pha 2:14:1 cần phải có những nghiên cứu kỹ hơn về các phép vi phân tích hoá, lý. Tuy nhiên có thể giải thích do Cu có nhiệt độ nóng chảy thấp, dẫn đến tăng cường khả năng khuếch tán của các nguyên tử, do vậy pha 2:14:1 có thể hình thành ở nhiệt độ thấp hơn.

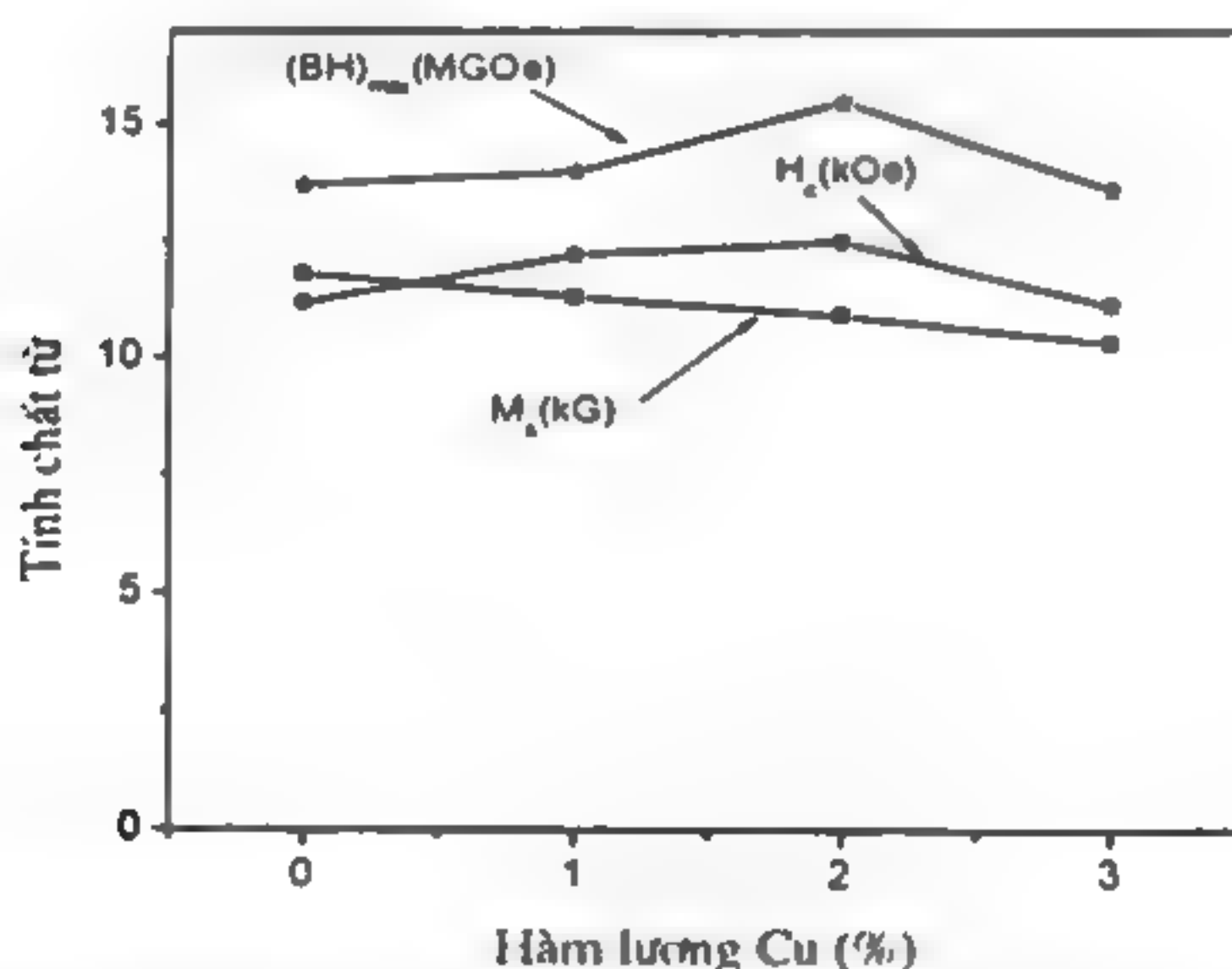


Hình 3.48. Giản đồ XRD của các mẫu màng $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{7-x}\text{Cu}_x\text{B}_9$, với $x = 0$; 1; 2; 3 được ủ ở nhiệt độ 400°C, 475°C, 500°C [3.19]

② Tính chất từ

Hình 3.49 trình bày sự phụ thuộc của H_c , M_s và $(BH)_{\max}$ vào hàm lượng pha tạp Cu của các mẫu sau khi ủ ở 550°C . Khi tăng x từ 0 đến 3, M_s luôn giảm do hàm lượng Fe (có M_s lớn ~ 2.2 kG) bị thay thế bằng nguyên tố Cu (phi từ). Đối với H_c , ban đầu tăng đến giá trị cực đại khi $x = 2$ sau đó giảm. H_c tăng khi x tăng từ 0 đến 2 được giải thích có thể do trong màng đã hình thành nên pha giàu Cu xen kẽ giữa các hạt 2:14:1 tạo nên các tâm hãm dịch chuyển vách đô men. Tuy nhiên, khi hàm lượng Cu tăng cao hơn 2% có thể dẫn đến làm ngăn cách các nguyên tử từ trong màng, ảnh hưởng xấu đến cấu trúc. Hơn nữa, tăng Cu làm tăng kích thước hạt trung bình cũng là nguyên nhân làm giảm lực kháng từ. Đối với $(BH)_{\max}$, sự biến đổi được giải thích tương tự như đối với H_c .

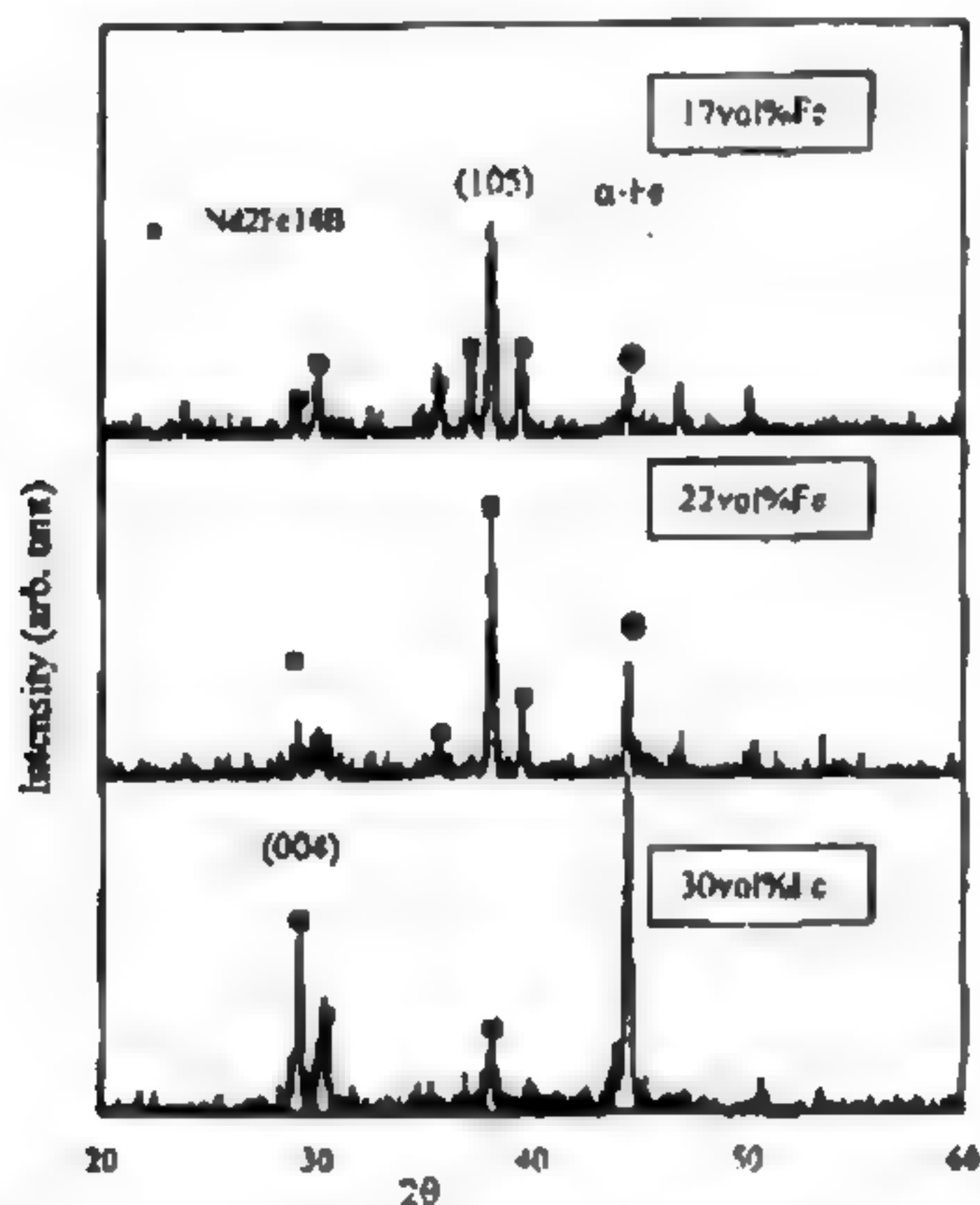
Như vậy có thể thấy rằng nhiệt độ tạo pha 2:14:1 giảm khoảng 70°C khi pha tạp 1% Cu. Cơ chế giảm nhiệt độ tạo pha 2:14:1 còn là vấn đề chưa được nghiên cứu kỹ. Lực kháng từ và tích năng lượng từ cực đại tăng từ 11 đến 12.5 kOe và từ 13,5 đến 15 MGOe khi hàm lượng Cu tăng từ 0 đến 2%. Pha tạp hàm lượng Cu lớn hơn 2% sẽ làm giảm tính chất từ của mẫu do hàm lượng nguyên tố phi từ quá lớn.



Hình 3.49. Các đường cong phụ thuộc của H_c , M_s và $(BH)_{\max}$ vào hàm lượng Cu của các mẫu NdFeB sau khi ủ ở 550°C [3.19].

3.4.7 Màng mỏng có cấu trúc hai pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$

Nam châm nano tổ hợp có cấu trúc hai pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ đã và đang được quan tâm do chúng có tính chất từ tốt với một hàm lượng nguyên tố đất hiếm thấp. Các nghiên cứu lý thuyết đã chỉ ra rằng với kích thước hạt của pha từ cứng và pha từ mềm hợp lý thì lực kháng từ của vật liệu sẽ bằng lực kháng từ của pha từ cứng và từ độ sẽ gần bằng từ độ của pha từ mềm ($\sim 22 \text{ kG}$) do tỷ phần thể tích pha từ cứng chỉ chiếm khoảng 0,1%. Khi đó tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{\text{max}}$ sẽ có giá trị cực đại vào khoảng $(4\pi M_s)^2/2 \sim 11^2 \sim 120 \text{ MGOe}$.



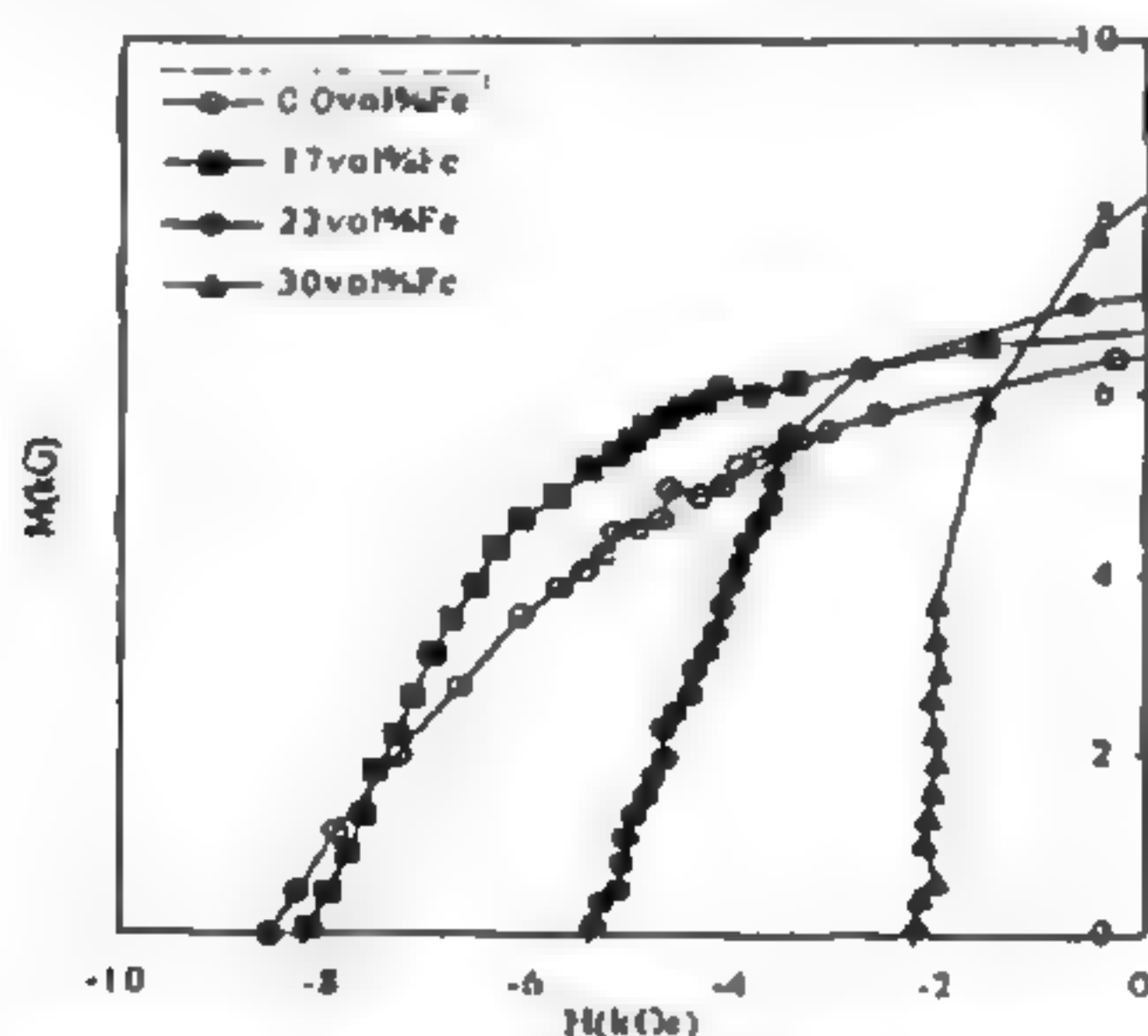
Hình 3.50. Giàn đồ XRD của các mẫu màng NdFeB được chế tạo với tỷ phần $\alpha\text{-Fe}$ khác nhau [3.20]

Lần đầu tiên Coehoorn đã chế tạo nam châm Nd-Fe-B nguội nhanh với một hàm lượng nhỏ Nd nhưng với hàm lượng cao B. Bằng nguội nhanh thu được có cấu trúc gồm pha từ cứng 2:14:1 và các pha từ mềm Fe_3B và $\alpha\text{-Fe}$. Từ đó cho đến nay, nam châm hai pha trên cơ sở hệ 2:14:1/ $\alpha\text{-Fe}$ đã được nghiên cứu rất rộng rãi. Mặc dù vậy, các

kết quả thực nghiệm hiện nay về chế tạo hệ nam châm này vẫn còn rất thấp so với tính toán lý thuyết. Nguyên nhân chính là do kích thước hạt của các pha chế tạo được không đồng đều, vì vậy vi cấu trúc của nam châm không đạt được lý tưởng, dẫn đến lực kháng từ và tỷ số từ dư thấp.

Màng mỏng nanocomposite Nd-Fe-B/ α -Fe đã được Jai-Lin Tsai cùng cộng sự [3.20] nghiên cứu. Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp phun xạ DC trên đế Si ở nhiệt độ 680°C. Giản đồ XRD của các mẫu được chế tạo với tỷ phần α - Fe khác nhau được trình bày trên hình 3.50. Có thể nhận thấy rằng cường độ vạch α - Fe ở góc $2\theta = 44,5^\circ$ tăng theo tỷ lệ pha α - Fe. Cấu trúc màng có xu thế dị hướng vuông góc khi hàm lượng pha α - Fe tăng từ 17% lên 30%.

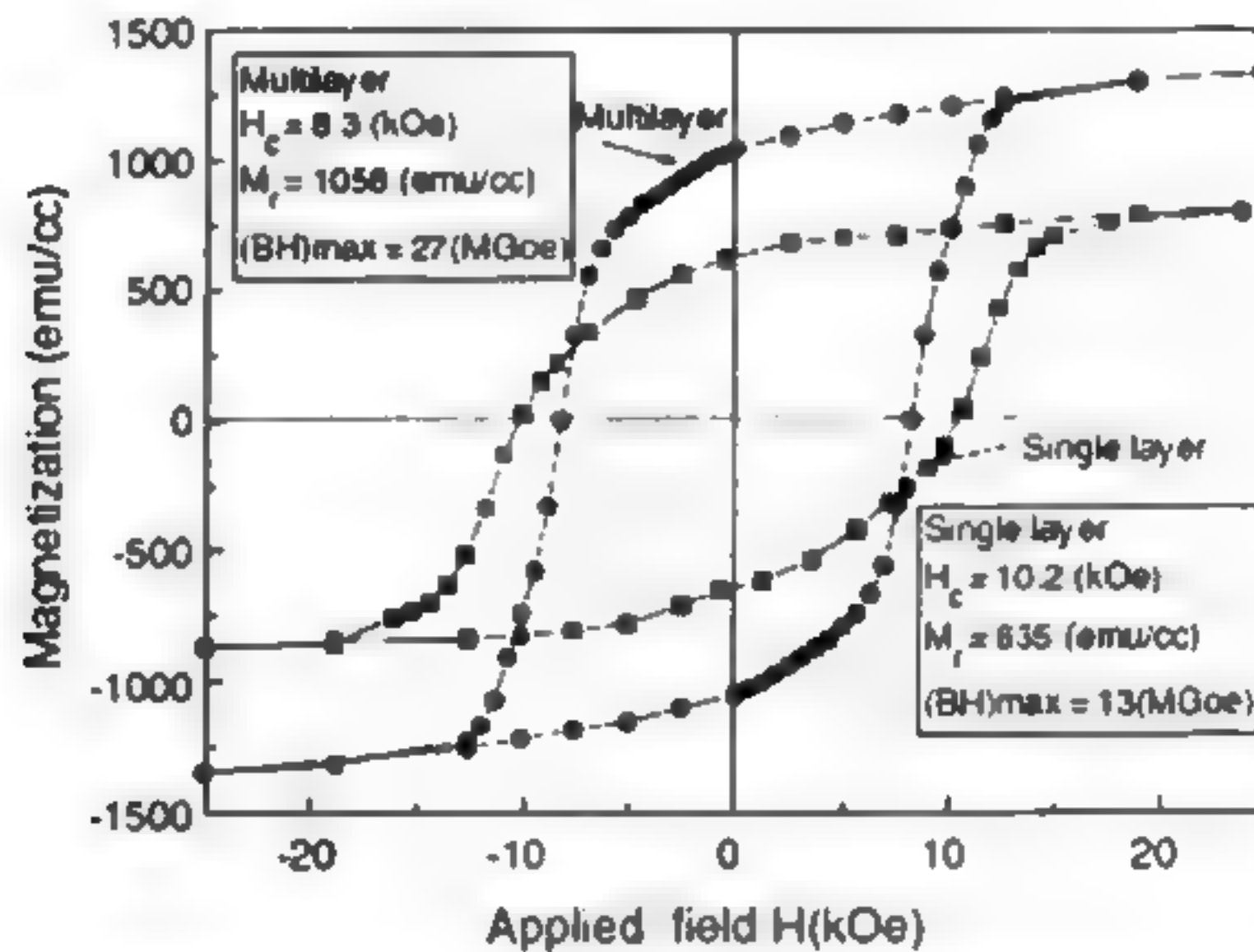
Hình 3.51 trình bày đường cong khử từ của các mẫu màng Nd-Fe-B với các tỷ phần pha α - Fe khác nhau. Lực kháng từ giảm, từ dư tăng khi tăng tỷ phần pha α - Fe. Đó là do pha α - Fe là pha từ mềm và có từ độ bão hoà (22 kG) lớn hơn nhiều so với pha 2:14:1 (16 kG).



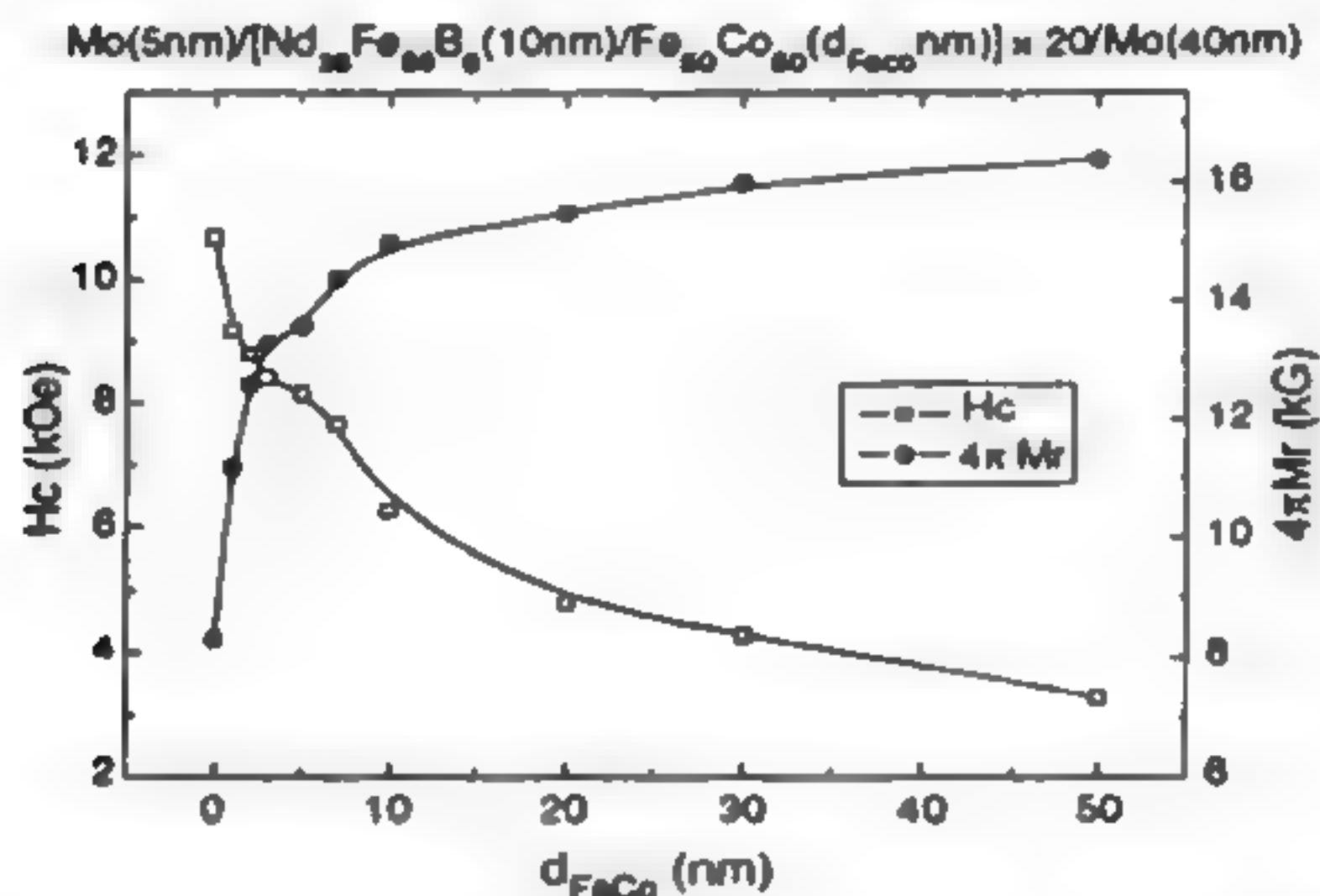
Hình 3.51. Đường cong khử từ của các mẫu màng NdFeB với các tỷ phần pha α - Fe khác nhau [3.20]

Màng mỏng có cấu trúc đa lớp Mo(5 nm)/ [Nd₂₈Fe₆₆B₆(10nm)/Fe₅₀Co₅₀(d_{FeCo})₂₀/Mo(40 nm)/Si, với d_{FeCo} = 1 ÷ 50 nm đã được các tác giả [3.20] nghiên cứu. Đường cong từ trễ của màng đa lớp với

$d_{\text{FeCo}} = 5\text{nm}$ và màng đơn lớp có cùng thành phần với chiều dày lớp Nd-Fe-B bằng 300 nm được trình bày trên hình 3.52.



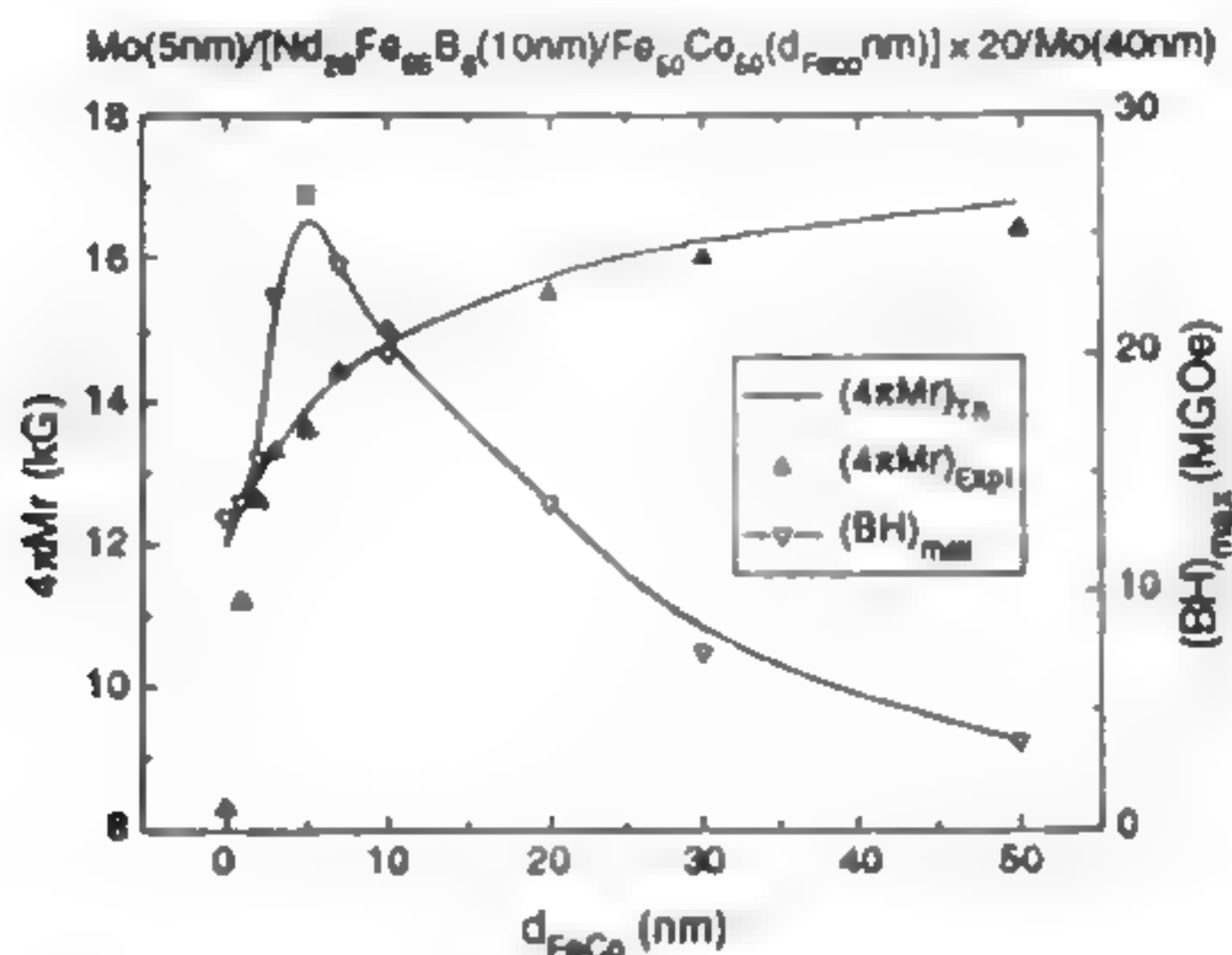
Hình 3.52. Đường cong từ trễ của màng đa lớp với $d_{\text{FeCo}} = 5\text{nm}$ và màng đơn lớp với chiều dày lớp NdFeB bằng 300 nm [3.20]



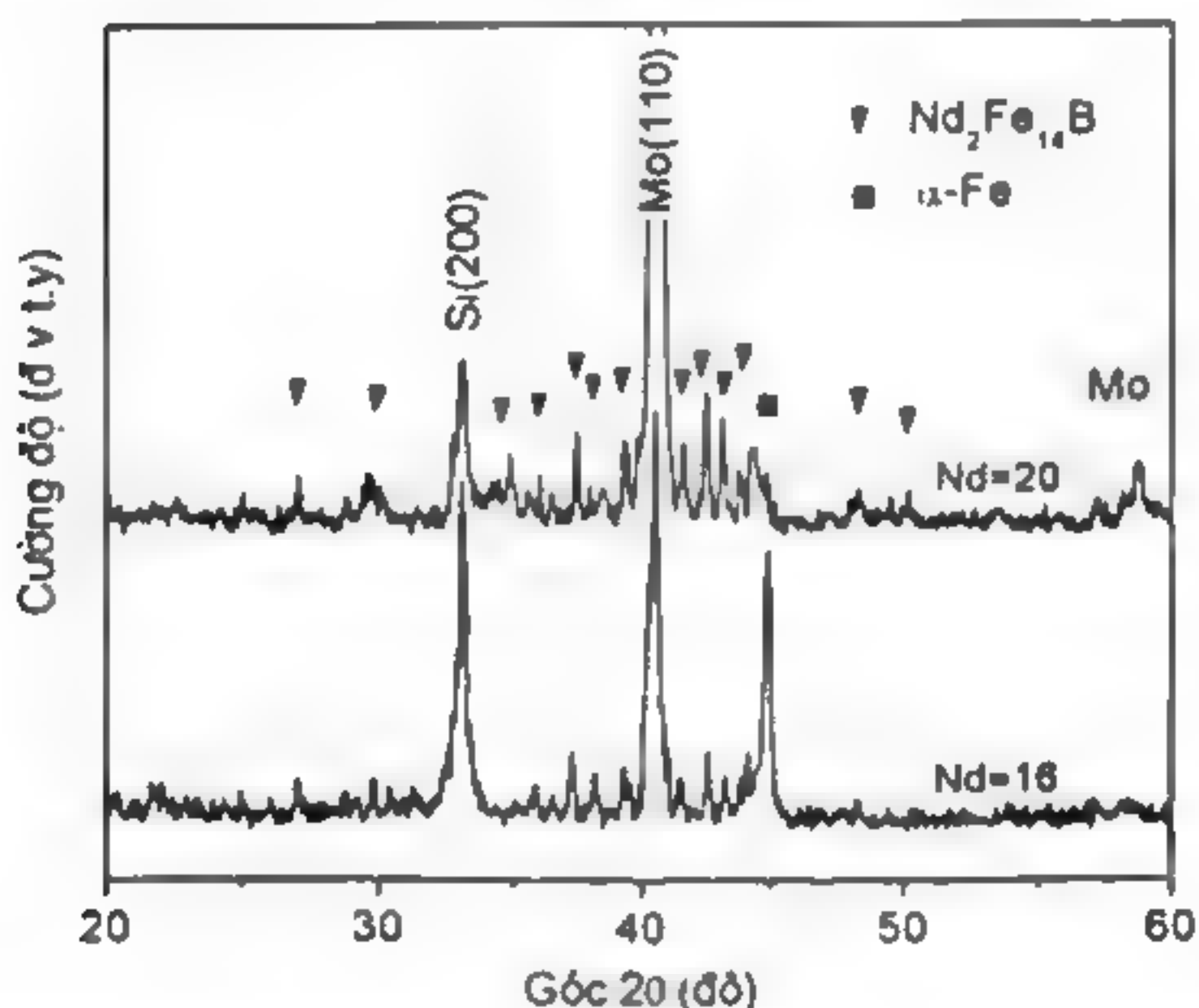
Hình 3.53. Đường cong phụ thuộc của H_c và M_r vào chiều dày d_{FeCo} [3.20]

Từ hình 3.52 ta thấy rằng màng đa lớp có lực kháng từ nhỏ hơn màng đơn lớp. Tuy nhiên, từ dư lại lớn hơn nhiều do pha FeCo là pha từ mềm có từ độ bão hoà lớn (24 kG). Kết quả là tích năng lượng từ cực đại đạt giá trị rất cao (27 MGOe) so với màng đơn lớp (13 MGOe). Mặt khác, đường cong từ trễ của màng đa lớp cũng thể hiện

như đường cong đơn pha tại điểm từ dư. Điều đó cho thấy tương tác trao đổi đàn hồi mạnh giữa pha 2:14:1 và pha FeCo



Hình 3.54. Đường cong phụ thuộc của $(BH)_{max}$ và M_r vào chiều dày d_{FeCo} [3.20]



Hình 3.55. Giản đồ XRD của mẫu màng Si(100)/Mo(40 nm)/ $Nd_xFe_{92-x}B_{12}$ (1200nm) / Mo(100 nm) và sau khi ủ [3.6, 3.21]

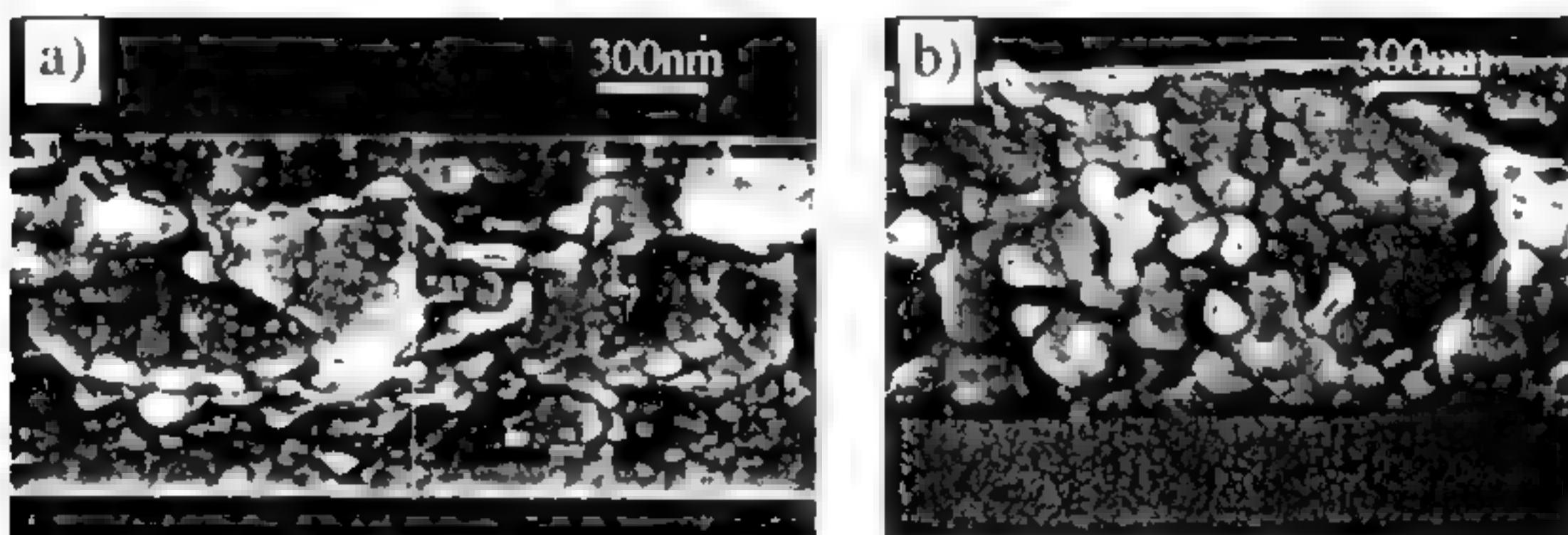
Đường cong phụ thuộc của H_c và M_r vào chiều dày d_{FeCo} được trình bày trên hình 3.53. Nhận thấy rằng H_c luôn giảm và M_r luôn tăng khi tăng chiều dày d_{FeCo} . H_c đặc biệt giảm mạnh khi $d_{FeCo} > 10$ nm do kích thước pha từ mềm lớn hơn độ dài tương tác trao đổi đàn hồi giữa

hai pha từ cứng - từ mềm. Tính chất từ của màng tối ưu $((BH)_{\max})$ đạt cực đại) khi chiều dày d_{FeCo} vào cỡ 5 nm (hình 3.54).

Màng mỏng có cấu trúc đa lớp 2:14:1/ α -Fe cũng đã được các tác giả [3.6, 3.21] nghiên cứu. Các mẫu được chế tạo theo dạng Si(100)/Mo(40 nm)/Nd_xFe_{91-x}B₉(1200 nm)/Mo(60 nm) ($x=16$). Mẫu đơn pha 2:14:1 ($x=20$) cũng được đưa ra để so sánh. Sau khi phún xạ các mẫu được ủ ở 650°C.

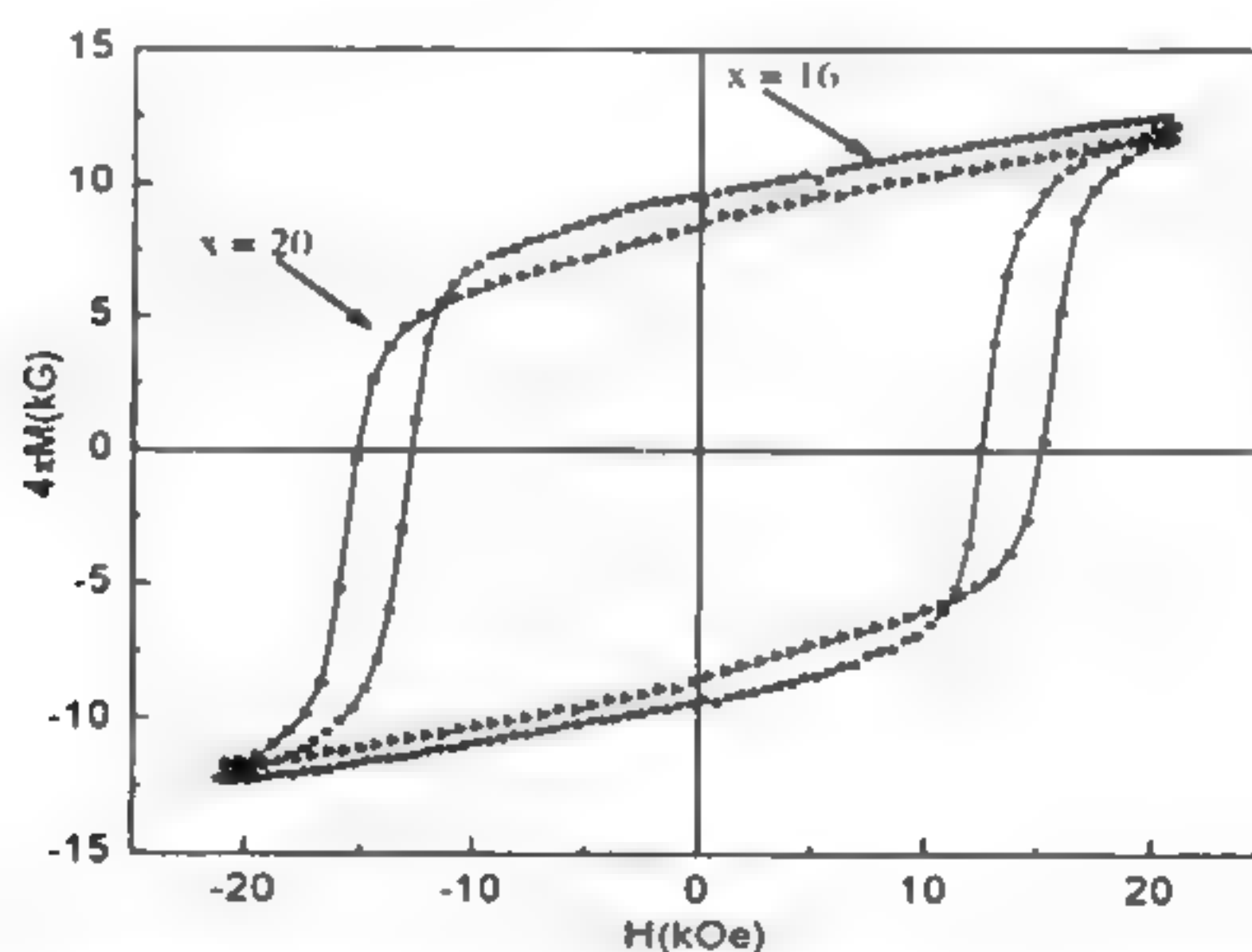
Giản đồ XRD của mẫu màng với $x=16$ và 20 sau khi ủ được trình bày trên hình 3.55. Có thể thấy rõ sự khác nhau của các vạch trên giản đồ với giá trị của x khác nhau. Với $x=20$, ngoài các vạch đặc trưng của Mo và Si chỉ có các vạch của pha 2:14:1 xuất hiện. Điều đó cho thấy mẫu thể hiện tính chất cấu trúc như vật liệu đơn pha. Tuy nhiên, thành phần Nd trong mẫu lớn hơn khá nhiều so với thành phần trong pha 2:14:1, vì vậy có thể giả thiết rằng đã tồn tại pha giàu Nd tạo thành lớp mỏng khoảng 1 ÷ 3 nm xen kẽ giữa các hạt 2:14:1 và do giới hạn độ phân giải của thiết bị phân tích nên không xác định được sự có mặt của pha này. Với $x=16$, ngoài các vạch đặc trưng của pha 2:14:1, vạch nhiễu xạ tại góc $2\theta = 44,5^\circ$ có cường độ khá rõ thể hiện sự có mặt của pha α -Fe trong màng.

Ảnh HRSEM của mẫu $x=16$ được trình bày trên hình 3.56. Quan sát hình 3.56a cho thấy cấu trúc tinh thể của lớp Nd-Fe-B bao gồm hai loại hạt có kích thước khác nhau rõ rệt. Loại hạt có kích thước lớn, vào khoảng 200 nm, và loại hạt có kích thước nhỏ, vào khoảng 15 nm. Để so sánh vi cấu trúc của thành phần $x=16$ với thành phần $x=20$, ảnh HRSEM của mẫu $x=20$ được trình bày trên hình 3.56b. Có thể thấy sự khác biệt về kích thước hạt so với mẫu $x=16$, ở đây chỉ có một loại hạt có kích thước khoảng từ 50 đến 150 nm. Kết hợp với giản đồ XRD trên hình 3.55 chúng ta có thể giả thiết rằng các hạt nhỏ (có kích thước khoảng 15 nm) trên hình 3.56a tương ứng với pha α -Fe, các hạt có kích thước lớn (khoảng 200 nm), tương ứng với pha 2:14:1. Tuy nhiên, để khẳng định điều này cần phải có các phép vi phân tích EDS, XRD hay TEM.



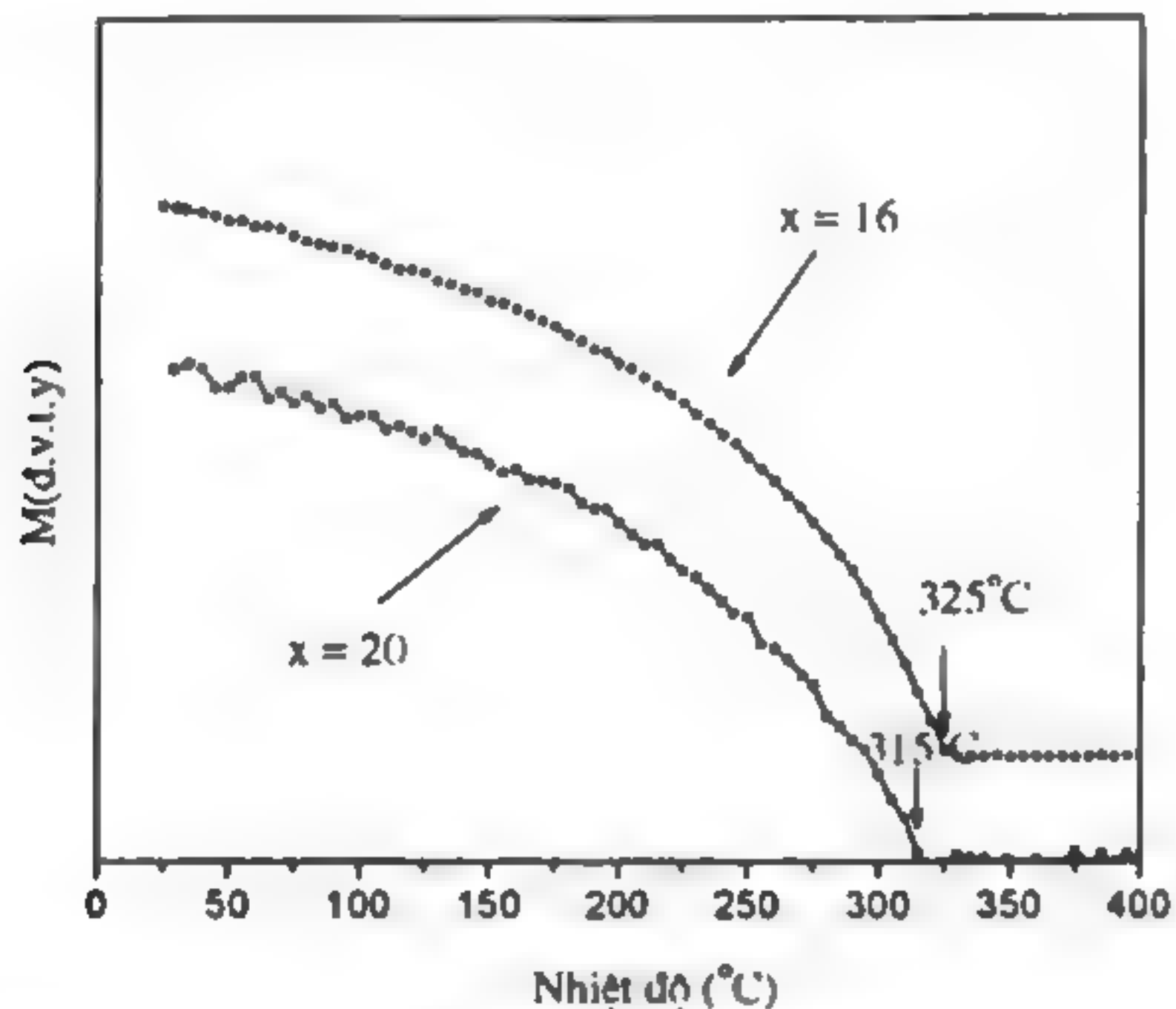
Hình 3.56. Ảnh HRSEM của mẫu (a) $x = 16$ và (b) $x = 20$ sau khi ủ [3.6]

Một câu hỏi đặt ra là tại sao tỷ lệ Nd/Fe trong màng (với $x = 16$) cao hơn nhiều so với trong pha 2:14:1 mà vẫn tồn tại đồng thời pha α -Fe và pha giàu Nd? Điều này có thể giải thích do sự chuyển pha xảy ra trong màng là chuyển pha rắn - rắn, vì vậy sự thay đổi thành phần các cấu tử trong màng trong quá trình chuyển pha là mang tính cục bộ, tốc độ khuếch tán của các nguyên tử thấp hơn nhiều so với trong trạng thái lỏng. Mặt khác, pha α - Fe có thể kết tinh từ trạng thái vô định hình ở nhiệt độ (khoảng 300°C), thấp hơn nhiều so với pha 2:14:1. Kết quả là các pha có thể hình thành trong điều kiện thành phần (trung bình trên toàn bộ màng) của màng khác nhiều so với chuyển pha lỏng - rắn của giản đồ trạng thái.



Hình 3.57. Đường cong từ trễ của các mẫu với $x = 16$ và 20 sau khi ủ [3.6]

Đường cong từ trễ của các mẫu đơn pha ($x = 20$) và đa pha ($x = 16$) sau khi ủ được trình bày trên hình 3.57. Có thể thấy sự khác nhau cơ bản của màng đơn pha và đa pha ở giá trị lực kháng từ và từ dư. Lực kháng từ của màng đơn pha lớn hơn so với màng đa pha, trong khi từ dư thì ngược lại. Nguyên nhân tăng từ dư đối với màng đa pha từ cứng/từ mềm đã được T. Schrefl và J. Fidler [3.22] đã mô phỏng, đó là do mô men từ của pha từ mềm được "ghim" theo phương của pha từ cứng ở trạng thái từ dư. Mặc dù cấu trúc thể hiện bao gồm hai pha 2:14:1/ α -Fe trên giản đồ XRD và ảnh HRSEM nhưng trên đường cong từ trễ hình 3.57 vẫn thể hiện như đường cong của vật liệu đơn pha. Điều đó cho thấy có sự tương tác trao đổi đàn hồi mạnh giữa các hạt 2:14:1 và α -Fe.



Hình 3.58. Đường cong $M(T)$ của mẫu $x = 16$ và 20 sau khi ủ [3.6][3.21]

Một đặc tính khác nữa rất thú vị của tương tác trao đổi đàn hồi là có thể làm tăng nhiệt độ Curie của mẫu. Đường cong $M(T)$ của mẫu $x = 16$ và 20 sau khi ủ được trình bày trên hình 3.58, các mẫu được đo với cùng khối lượng. Có thể thấy rằng trong khoảng nhiệt độ khảo sát, trong mỗi mẫu chỉ có một điểm chuyển pha từ duy nhất. Với mẫu $x = 20$, nhiệt độ chuyển pha tại 315°C tương ứng với nhiệt độ Curie

(T_c) của pha 2:14:1. Sau điểm chuyển pha, từ độ giảm về 0. Điều đó cho thấy không có pha từ nào trong mẫu có $T_c > 315^\circ\text{C}$. Khác với mẫu $x = 20$, nhiệt độ chuyển pha T_c của mẫu $x = 16$ vào khoảng 325°C . Đồng thời sau điểm chuyển pha, từ độ còn giá trị dương khá lớn. Nguyên nhân được giải thích do sự tồn tại của pha α -Fe có nhiệt độ Curie cao (750°C). Sự tăng T_c của pha 2:14:1 trong mẫu có cấu trúc 2:14:1/ α -Fe được giải thích do hiệu ứng tương tác trao đổi dẫn đến sự thâm nhập của trường trao đổi từ pha α -Fe có T_c cao vào pha 2:14:1 có T_c thấp. Kết quả là làm tăng trường phân tử hiệu dụng trung bình của pha có T_c thấp, dẫn đến mô men từ tự phát M_{sp} của pha này tăng so với ở trạng thái đơn pha.

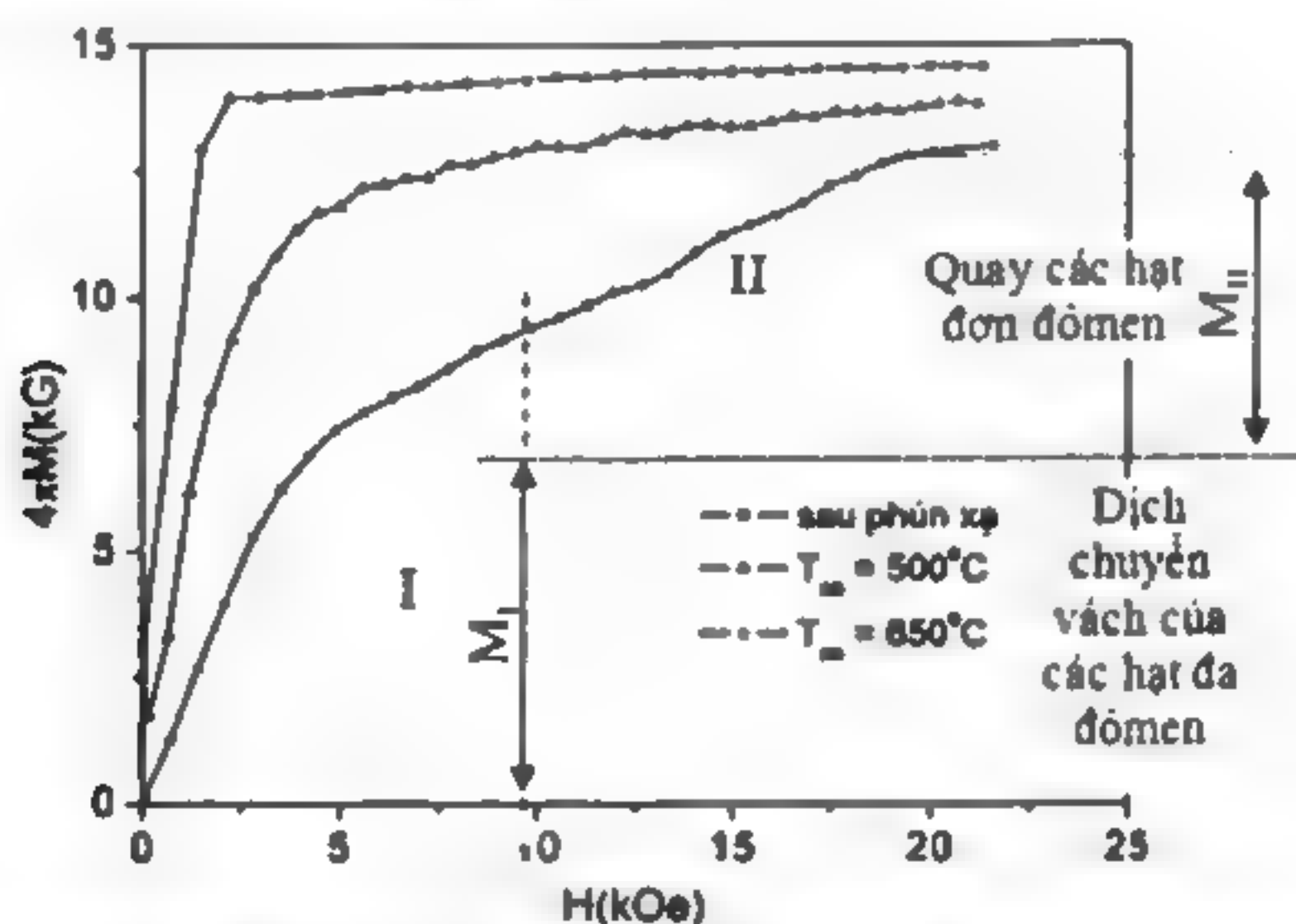
3.4.8. Quá trình đảo từ và cơ chế lực kháng từ của màng mỏng Nd-Fe-B

Cơ chế lực kháng từ (CCLKT) luôn luôn là đề tài rất hấp dẫn của từ học. Mô hình Stoner-Wohlfarth (SW) vẫn là mô hình tin cậy và là cơ sở cho rất nhiều nghiên cứu cho đến nay. Mô hình này gọi là mô hình quay đồng nhất, đã xét các hạt từ là đơn đômen, không tương tác và có dạng elips tròn xoay với trục dễ trùng với trục dài của elip. Khi đó, lực kháng từ H_c sẽ có giá trị $H_c = H_A = 2K/\mu_0 M_s$. Với K là hằng số dị hướng từ tinh thể và M_s là từ độ bão hoà. Tuy nhiên, H_c trong nam châm thực nghiệm lại nhỏ hơn rất nhiều so với mô hình SW. Sự sai khác này là do đóng góp của sai hỏng cấu trúc tinh thể và tương tác giữa các hạt. Sự đóng góp này dẫn đến quá trình đảo từ xảy ra phức tạp hơn so với giả thiết của mô hình SW. Đối với nam châm Nd-Fe-B dạng siêu kết và nguội nhanh đã được nghiên cứu nhiều về quá trình từ hoá và CCLKT. Các kết quả đã cho thấy rằng đối với nam châm siêu kết, do kích thước các hạt tinh thể lớn hơn so với kích thước tới hạn của đơn đômen nên quá trình đảo từ chiếm ưu thế là quá trình "dịch vách đômen". Ngược lại, do kích thước các hạt tinh thể trong nam châm nguội nhanh nhỏ hơn so với kích thước tới hạn của đơn đômen nên quá trình đảo từ chiếm ưu thế là quá trình "hãm dịch vách đômen". Tuy nhiên, do đặc thù của cấu trúc "hai chiều" và tính đa dạng của công nghệ chế tạo màng mỏng nên quá trình từ hoá và đảo từ

xảy ra là sự kết hợp của hai cơ chế đã nêu trên. Cho đến nay mới chỉ có rất ít các nghiên cứu về CCLKT trong màng mỏng Nd-Fe-B.

* CCLKT trong màng có nhiệt độ ủ khác nhau

Đường cong từ hoá ban đầu ở trạng thái khử từ nhiệt của các mẫu sau phun xạ và sau khi ủ ở $T_{\text{an}} = 500^{\circ}\text{C}$ và 650°C được trình bày trên hình 3.59. Có thể thấy rằng, ở trạng thái sau phun xạ, độ dốc của đường từ hoá ban đầu rất lớn ($\chi = M/H$ lớn) và từ độ có thể đạt đến giá trị gần bão hoà khi từ trường ngoài H khá thấp ($\sim 2\text{kOe}$). Điều đó cho thấy rằng các vách đô men đã dịch chuyển tự do trong mẫu, phù hợp với cơ chế đảo từ "dịch vách đô men", tính chất này phù hợp với cấu trúc vô định hình của mẫu sau phun xạ.



Hình 3.59. Đường cong từ hoá ban đầu của màng NdFeB sau phun xạ và sau khi ủ ở nhiệt độ khác nhau [3.6]

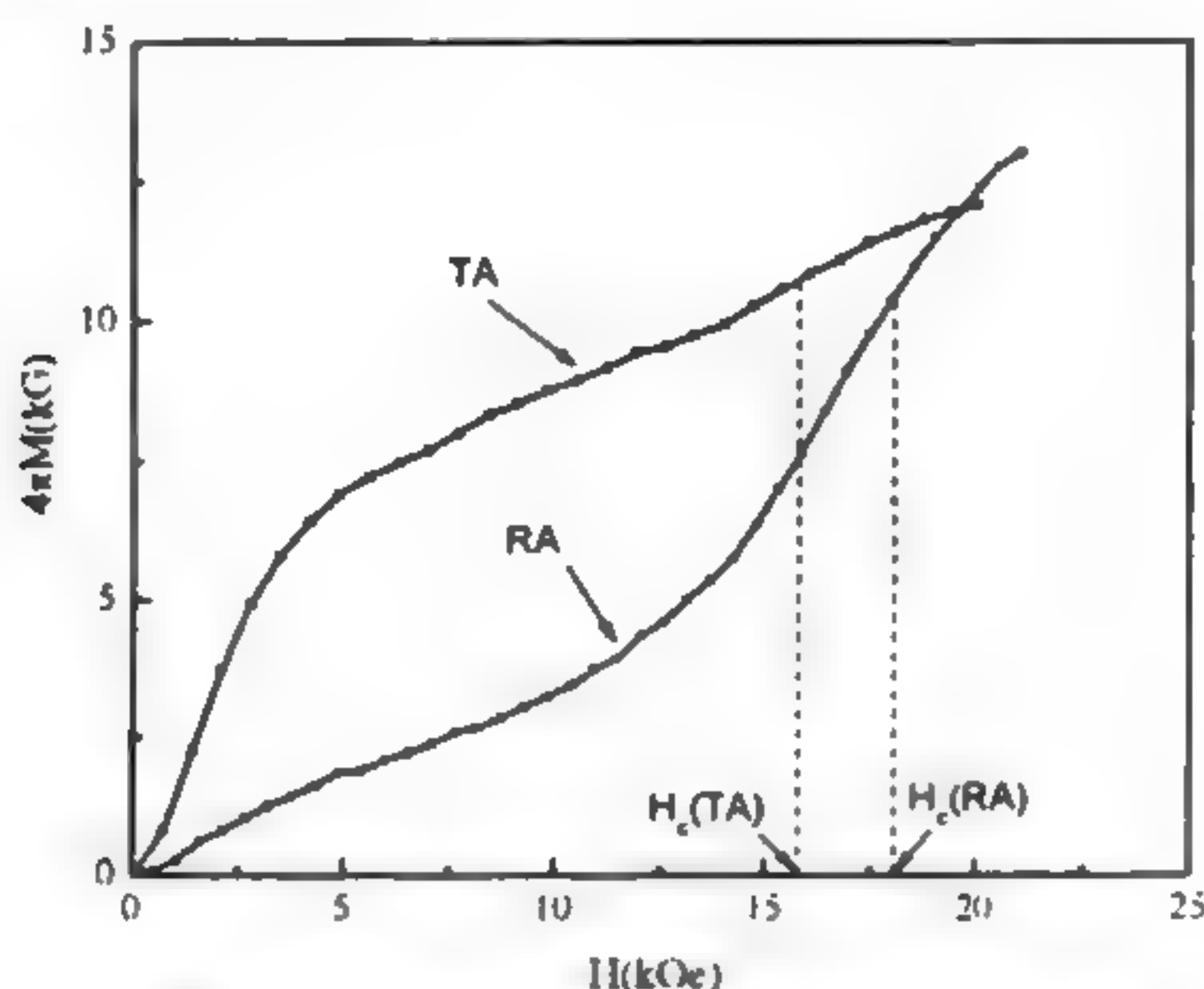
Đường cong từ hoá ban đầu của mẫu $T_{\text{an}} = 500^{\circ}\text{C}$ cũng có độ cảm từ ban đầu lớn do đóng góp của cấu trúc vô định hình, tuy nhiên, từ độ khó đạt đến giá trị bão hoà và tăng chậm khi $H > 4\text{ kOe}$. Nguyên nhân này có thể trong màng đã bắt đầu xuất hiện các tinh thể của pha từ cứng, gây nên quá trình quay của các hạt đơn đô men khi $H > 4\text{ kOe}$. Khác với mẫu sau phun xạ và mẫu $T_{\text{an}} = 500^{\circ}\text{C}$, đường cong từ hoá ban đầu của mẫu $T_{\text{an}} = 650^{\circ}\text{C}$ được chia làm hai phần rất rõ ràng. Phần thứ nhất (I), $H < 4,7\text{ kOe}$, có độ cảm từ lớn và phần thứ hai (II), $H > 4,7\text{ kOe}$, có độ cảm từ nhỏ hơn nhiều. Đường cong từ hoá ban đầu

có hình dạng như vậy đặc trưng cho cấu trúc tinh thể trong màng bao gồm hai loại hạt 2:14:1 có kích thước d_{2141} khác nhau. Loại hạt thứ nhất có kích thước $d_{2141} > d_{sd}$ (d_{sd} - kích thước tới hạn đơn đômen pha của 2:14:1, cỡ 200 nm ÷ 300 nm), có nghĩa là các hạt đa đômen. Phần I của đường cong từ hoá ban đầu tương ứng với quá trình dịch vách đômen trong các hạt này và CCLKT tương ứng với cơ chế "dịch vách đômen". Loại hạt thứ hai có $d_{2141} < d_{sd}$, là các hạt đơn đômen. Đóng góp của các hạt này vào từ độ trong đường cong từ hoá ban đầu chính là phần II của đường cong do quá trình quay của các hạt theo phương của từ trường ngoài trong quá trình từ hoá [3.6].

*** CCLKT trong màng có tốc độ tăng nhiệt và thời gian ủ khác nhau**

Trong phần trên đã trình bày về CCLKT của màng Nd-Fe-B được ủ với phương pháp truyền thống (TA). Kết quả đã chỉ ra CCLKT trong màng được điều khiển bởi hai cơ chế là dịch vách đômen và quay các hạt đơn đômen. Phần này sẽ trình bày CCLKT của màng Nd-Fe-B với chế độ xử lý nhiệt nhanh (RA, gia nhiệt bằng đèn halogen - tốc độ 1200°C/phút). Đường cong từ hoá ban đầu được trình bày trên hình 3.60 (đường RA, đường TA đưa ra để so sánh). Có thể thấy rằng đường từ hoá ban đầu của mẫu RA cũng được chia thành 2 phần. Phần I có độ cảm từ thấp khi $H \ll H_c$ (RA) và phần II lại khá lớn khi H tiến gần đến giá trị H_c (RA). Đặc trưng của đường cong từ hoá ban đầu như vậy tương đối giống với trường hợp của băng nguội nhanh Nd-Fe-B và cho thấy rằng CCLKT trong mẫu được điều khiển bằng cơ chế "hãm dịch vách đômen". Nghĩa là cấu trúc tinh thể của màng bao gồm các hạt có kích thước $d_{2141} \ll d_{sd}$. Quá trình từ hoá ở từ trường thấp là quá trình dịch vách đômen nhưng bị ngăn cản bởi các biên hạt và các pha phi từ trong mỗi đômen, dẫn đến độ cảm từ thấp. Khi từ trường ngoài tiến tới gần giá trị H_c , bắt đầu xảy ra quá trình quay các mômen từ của các hạt theo phương từ hoá dẫn đến độ cảm từ của mẫu tăng mạnh. Tuy nhiên để từ độ đạt đến giá trị bão hoà thì cần phải có $H \gg H_c$. Kết quả chụp ảnh HRSEM của mẫu R - A650 được trình bày trên hình 3.21b. Kích thước hạt nằm trong khoảng từ

40 nm đến 150 nm là khá phù hợp với những giải thích từ đường cong từ hoá ban đầu trên hình 3.60.



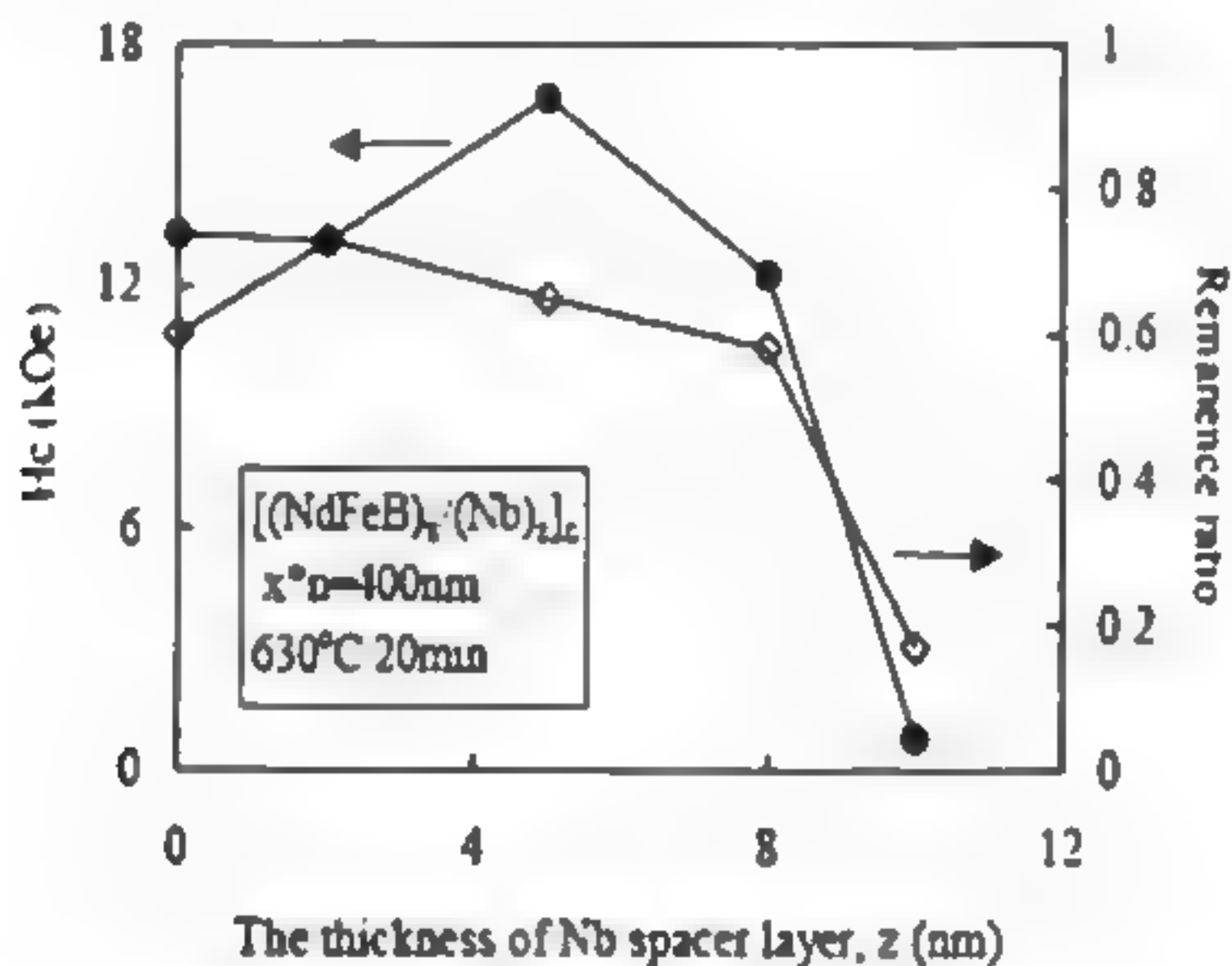
Hình 3.60. Đường cong từ hoá ban đầu của mẫu RA - 650 và TA - 650 [3.23]

3.5 Cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng Nd-Fe-B đa lớp

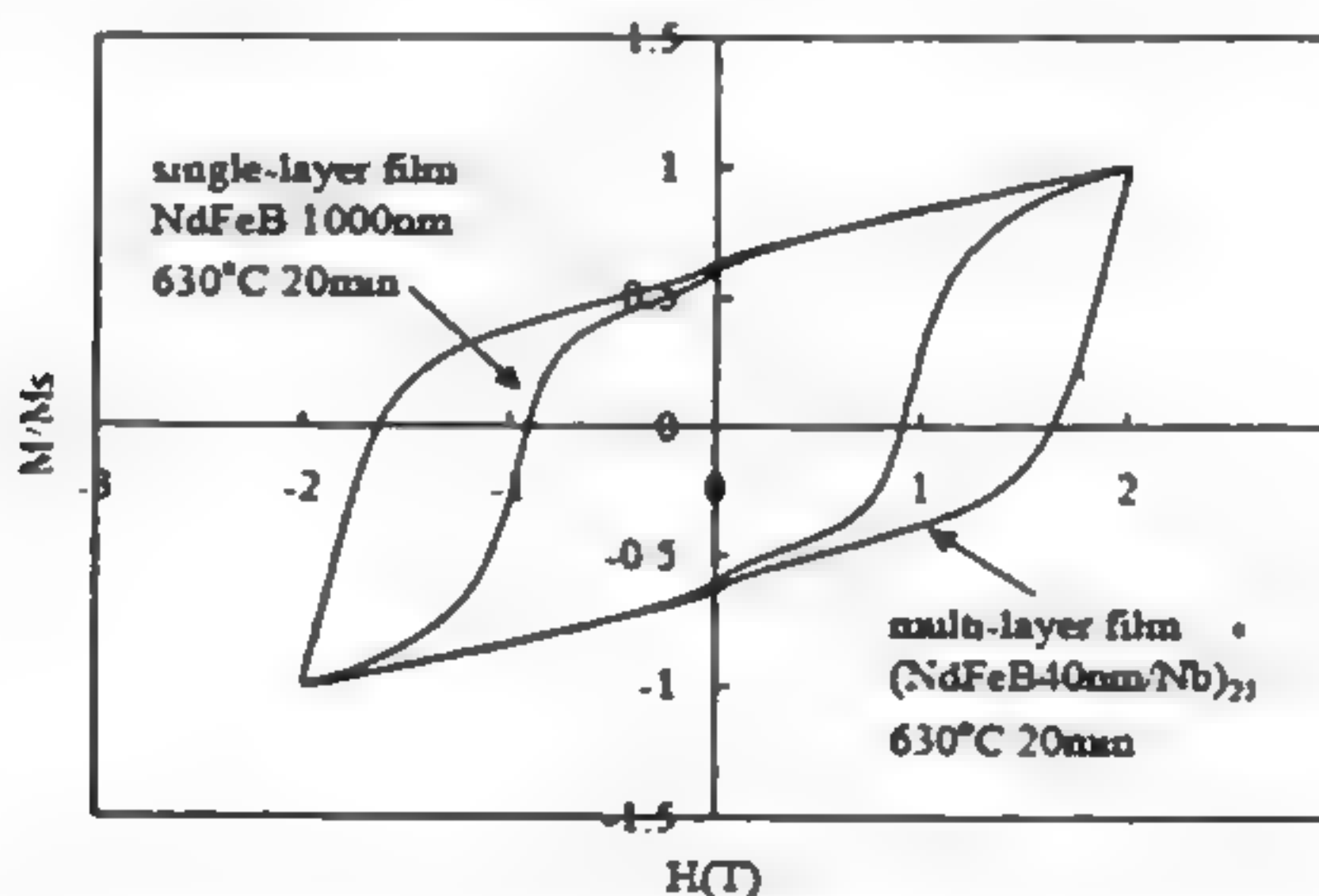
Các phần trên đã trình bày về sự ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ và mối liên hệ giữa cấu trúc và tính chất từ của màng mỏng đơn lớp Nd-Fe-B. Các kết quả thực nghiệm đã khẳng định rằng tính chất từ cứng của màng có nguồn gốc từ pha 2:14:1 có dị hướng từ tinh thể lớn. Tuy nhiên, để đạt được tính chất từ tốt, yếu tố vi cấu trúc như kích thước hạt, hàm lượng pha phi từ phân tán ... là hết sức quan trọng. Một trong các phương pháp làm nhỏ hạt để nâng cao tính chất từ của màng là chế tạo màng đa lớp. Một số kết quả nghiên cứu chế tạo màng đa lớp với lớp đệm bằng Nb đã được công bố [3.24]. Trong đó, các mẫu được chế tạo theo cấu trúc $[(\text{Nd-Fe-B})_x/(\text{Nb})_z]_n$ (với $x = 10 \div 200\text{nm}$, $z = 2; 5; 8; 10\text{ nm}$, số n sao cho tích tổng chiều dày lớp Nd-Fe-B (nx) bằng 400 nm và 1000 nm).

Đường cong phụ thuộc của H_c và M_r vào chiều dày lớp Nb (z) được trình bày trên hình 3.61. Có thể nhận thấy rằng lực kháng từ ban đầu tăng khi z tăng đến khoảng 5 nm, sau đó giảm khi z tiếp tục tăng. Điều đó được giải thích do trong màng đa lớp chứa hàm lượng pha phi

từ Nb có tác dụng làm nhỏ hạt của pha 2:14:1 và tạo thành các tâm hãm dịch chuyển vách đômen, dẫn đến tăng lực kháng từ của mẫu. Vai trò làm nhỏ hạt của Nb cũng dẫn đến tương tác trao đổi giữa các hạt 2:14:1 tăng làm tăng tỷ số từ dư M_r . Tuy nhiên, khi chiều dày lớp Nb quá lớn ($z > 5$ nm) làm cho hàm lượng pha phi từ quá lớn, ảnh hưởng đến cấu trúc và giảm tính chất từ của mẫu.



Hình 3.61. Đường cong phụ thuộc của H_c và M_r vào chiều dày lớp Nb [3.23]

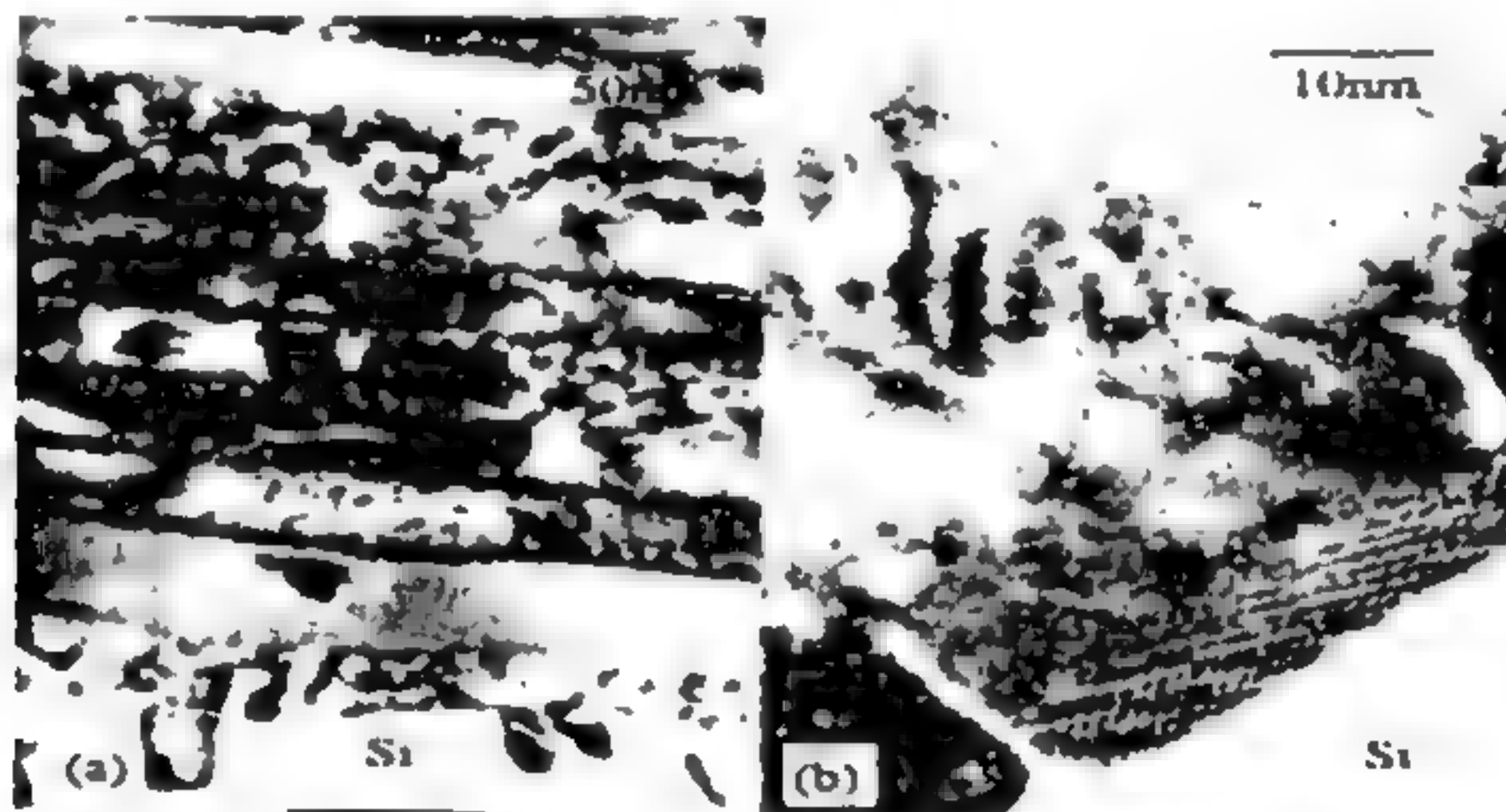


Hình 3.62. Đường cong từ trễ của màng đơn lớp và đa lớp NdFeB/Nb [3.24]

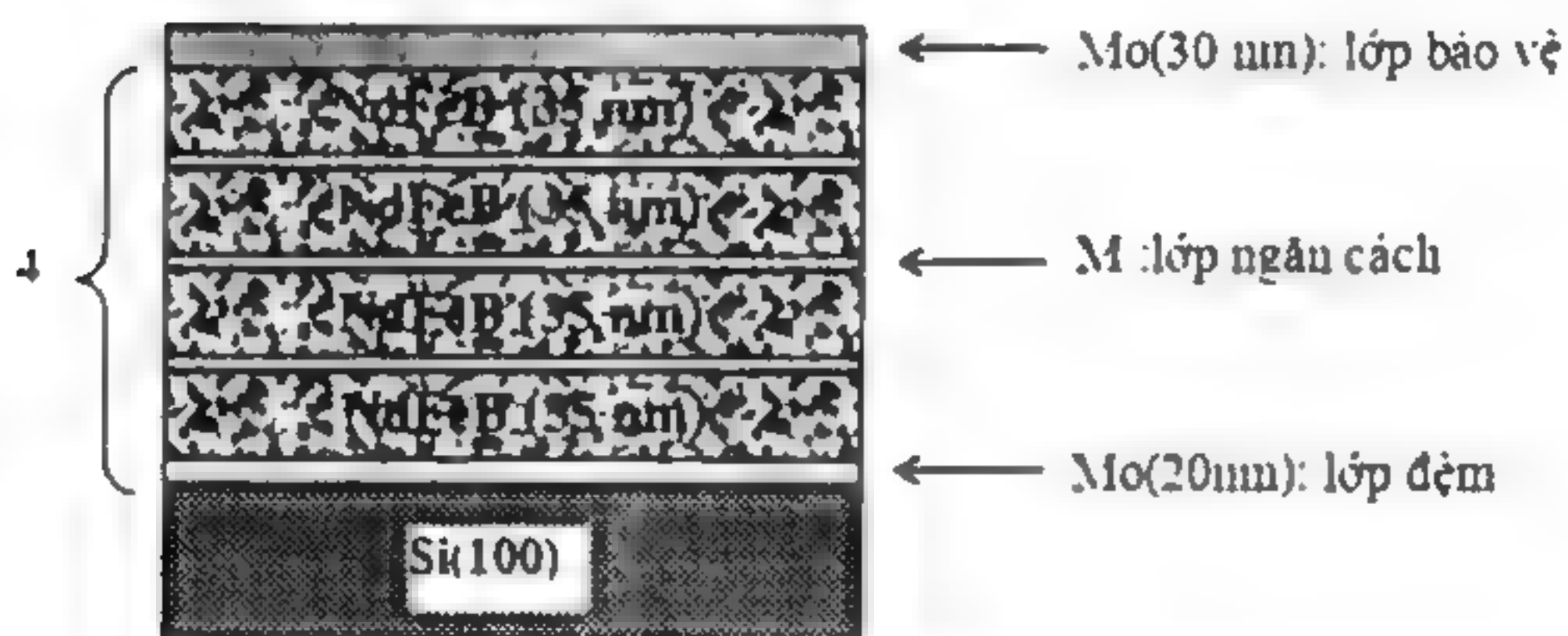
Hình 3.62 trình bày đường cong từ trễ của màng đơn lớp và đa lớp Nd-Fe-B/Nb với chiều dày lớp Nb bằng 5 nm, lớp Nd-Fe-B bằng

40 nm, tổng số các lớp Nd-Fe-B bằng 1000 nm. Từ đó có thể thấy rằng lực kháng từ và từ dư của màng đa lớp lớn hơn nhiều so với màng đơn lớp. Vai trò của lớp đệm Nb đã được giải thích ở trên.

Ảnh TEM theo bề mặt gãy của màng đa lớp $[(\text{Nd-Fe-B}_x/\text{Nb}_z)]_n$ ($x = 40 \text{ nm}$, $z = 5 \text{ nm}$, $n = 10$) được trình bày trên hình 3.63. Có thể thấy rằng lớp Nd-Fe-B thứ nhất và thứ 2 gần đế Si có chiều dày tăng và biên giới có dạng cong, điều đó thể hiện có sự khuếch tán của đế Si vào các lớp này. Trong các lớp còn lại, từ lớp thứ 3 đến lớp trên cùng, các lớp được xen kẽ đều đặn bởi lớp Nb làm cho kích thước hạt của pha 2:14:1 có giá trị khoảng 50 nm. Đây là kích thước khá lý tưởng cho tính chất từ của màng Nd-Fe-B.



Hình 3.63. Ảnh TEM của màng đa lớp $[(\text{NdFeB}_x/\text{Nb}_z)]_n$ ($x = 40 \text{ nm}$, $z = 5 \text{ nm}$, $n = 10$) [3.24]

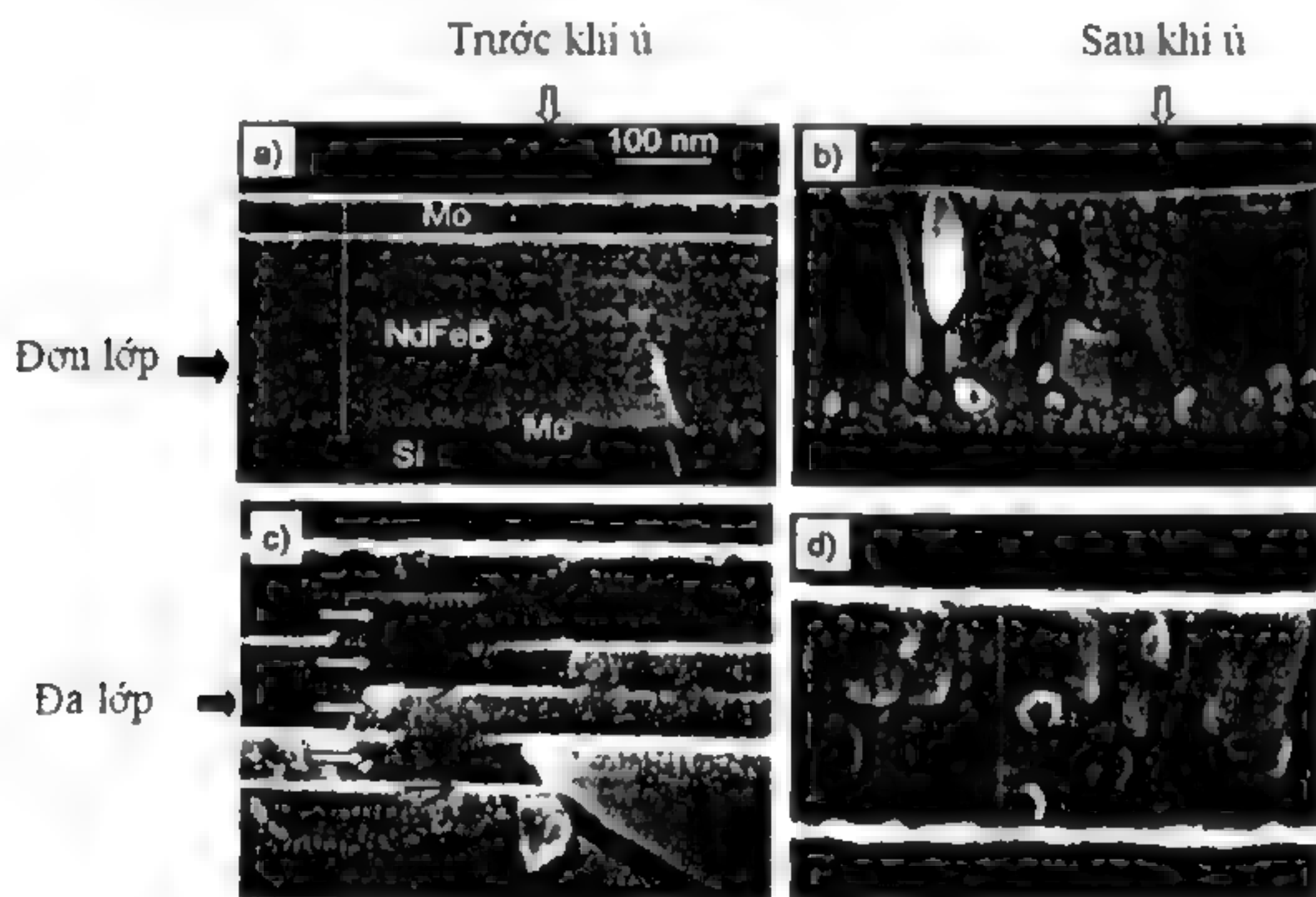


Hình 3.64. Sơ đồ chế tạo màng đa lớp $\text{Si}/\text{Mo}[(\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{71}\text{B}_9/\text{M})_n]/\text{Mo}$ với lớp xen kẽ M là Mo hoặc Fe [3.25]

Các kết quả nghiên cứu chế tạo màng mỏng Nd-Fe-B có cấu trúc đa lớp: Si/Mo[Nd₂₀Fe₇₁B₉/M]₄/Mo, trong đó M là lớp xen kẽ phi từ bằng Mo hoặc lớp từ mềm Fe như được mô tả trên hình 3.64 đã được các tác giả [3.25] nghiên cứu.

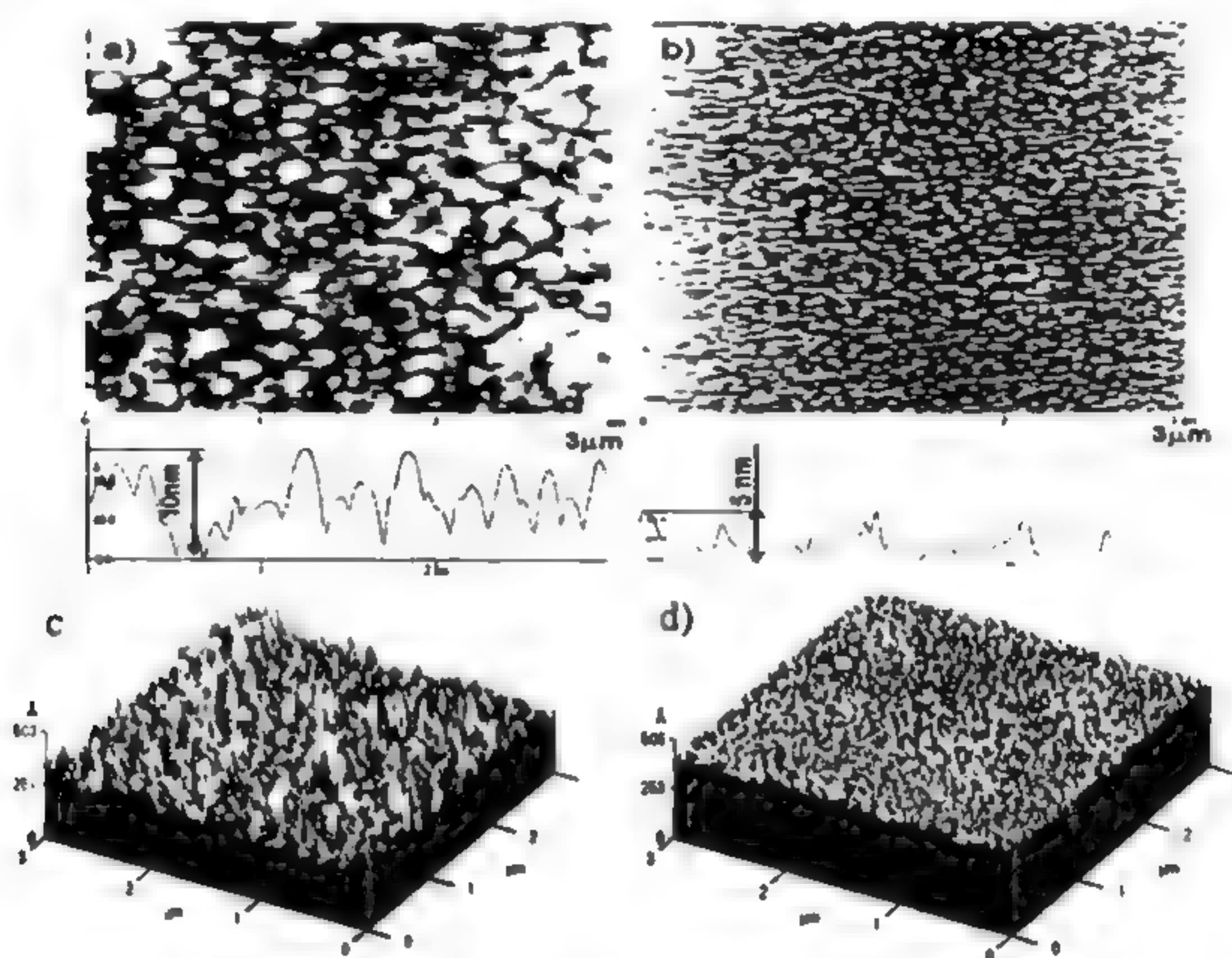
*** Màng mỏng đa lớp với lớp xen kẽ là lớp phi từ Mo ($d_{Mo} = 0 \div 20$ nm)**

Hình 3.65 trình bày ảnh HRSEM bề mặt gãy của các mẫu đơn lớp ($d_{Mo} = 0$) (a), (b) và đa lớp (c), (d) với lớp xen kẽ Mo có chiều dày $d_{Mo} = 5$ nm trước và sau khi ủ. Có thể thấy rằng các mẫu trước khi ủ không thể hiện biên hạt tinh thể đối với lớp Nd-Fe-B, ranh giới giữa các lớp Nd-Fe-B với lớp Mo khá rõ nét (hình 3.65a,c). Điều đó cho thấy khi chưa có tác dụng của nhiệt độ ủ, không có sự khuếch tán giữa các lớp Nd-Fe-B và Mo. Các mẫu sau khi ủ (hình 3.65b,d), biên giới giữa các lớp Nd-Fe-B và Mo biến mất, khẳng định rằng đã có sự khuếch tán giữa các lớp này. Bề mặt gãy của các mẫu sau khi ủ cũng đã cho thấy cấu trúc tinh thể rõ ràng.



Hình 3.65. Ảnh HRSEM của các mẫu đơn lớp (a), (b) và đa lớp (c), (d) với lớp xen kẽ Mo có chiều dày $d_{Mo} = 5$ nm trước và sau khi ủ. Mũi tên → đánh dấu lớp Mo và ⇔ đánh dấu lớp NdFeB [3.25]

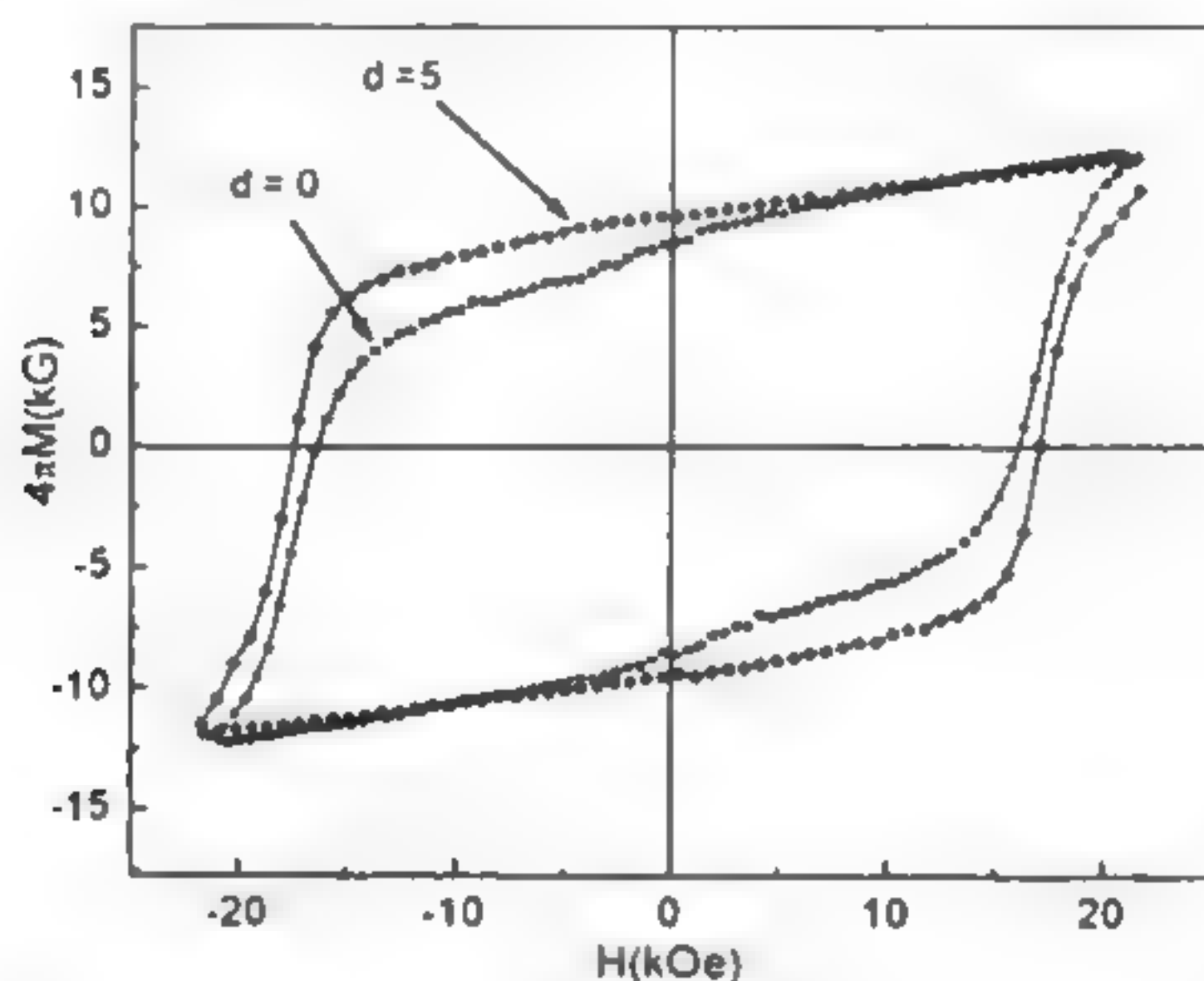
Đối với màng đơn lớp (hình 3.65b), các hạt tinh thể có kích thước không đều và có nhiều hạt có kích thước khá lớn (khoảng $100 \div 150$ nm), trong khi các hạt tinh thể đối với màng đa lớp khá đều vào khoảng 40 nm. Như vậy lớp xen kẽ Mo đã có vai trò kìm hãm sự phát triển hạt 2:14:1 trong màng. Độ lớn của kích thước hạt và độ nhám bề mặt của màng đa lớp giảm rõ nét so với màng đơn lớp thông qua ảnh AFM trên hình 3.66. Nguyên nhân được giải thích do vai trò làm nhỏ hạt của lớp Mo. Việc giảm độ nhám bề mặt đối với màng đa lớp là rất có ý nghĩa để đáp ứng các yêu cầu ứng dụng trong ghi từ mật độ cao cũng như trong công nghệ MEMS.



Hình 3.66. Ảnh AFM 2 chiều và 3 chiều của màng (a, c) đơn lớp và (b, d) đa lớp sau khi ủ [3.25]

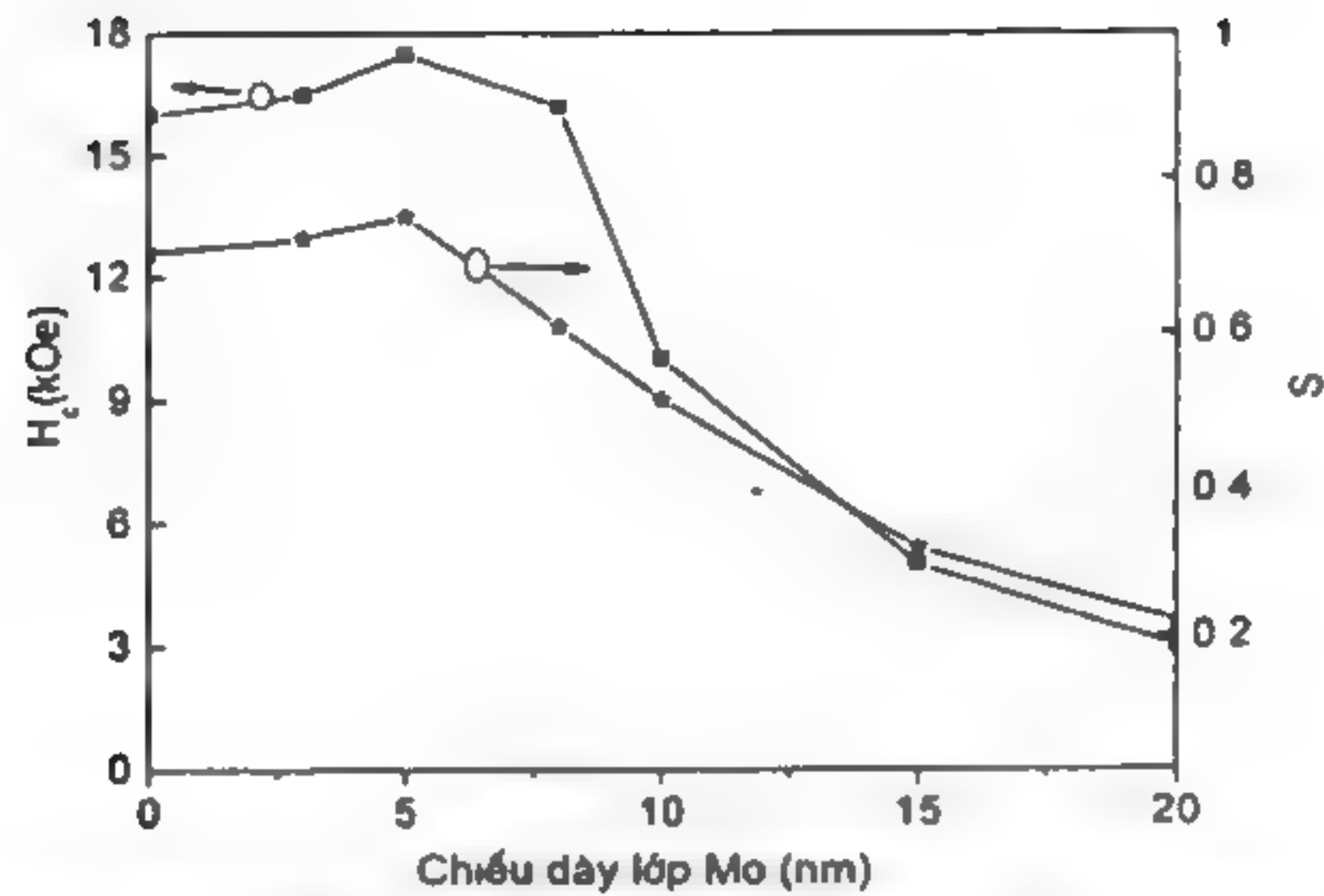
Đường cong từ trễ với chiều dày lớp Mo $d_{Mo} = 0$ và $d_{Mo} = 5$ nm sau khi ủ được trình bày trên hình 3.67. Kết quả cho thấy lực kháng từ H_c và từ dư M_r của mẫu $d_{Mo} = 5$ nm đều lớn hơn so với mẫu $d_{Mo} = 0$.

Nguyên nhân tăng H_c đối với màng đa lớp có thể được giải thích do vai trò của lớp Mo đã làm ức chế sự phát triển hạt 2:14:1 trong màng làm kích thước hạt nhỏ hơn so với màng đơn lớp. Kích thước hạt 2:14:1 nhỏ làm tăng tương tác trao đổi giữa các hạt, đồng thời tạo ra các sai hỏng nằm trong các đô men tạo ra các tâm hãm dịch chuyển vách đô men trong quá trình từ hoá cũng như khử từ và là nguyên nhân làm tăng H_c . Ngoài ra còn một nguyên nhân nữa là do lớp Mo là lớp phi từ (hoặc các pha hợp kim chứa Mo có từ tính yếu), vì vậy sự có mặt của pha này xen kẽ các hạt 2:14:1 đã tạo ra các sai hỏng khối cản trở sự dịch chuyển vách đô men làm tăng H_c . Cấu trúc hạt nhỏ và đồng nhất trong mẫu $d_{Mo}=5$ nm là nguyên nhân dẫn đến từ dư M_r tăng so với màng đơn lớp.

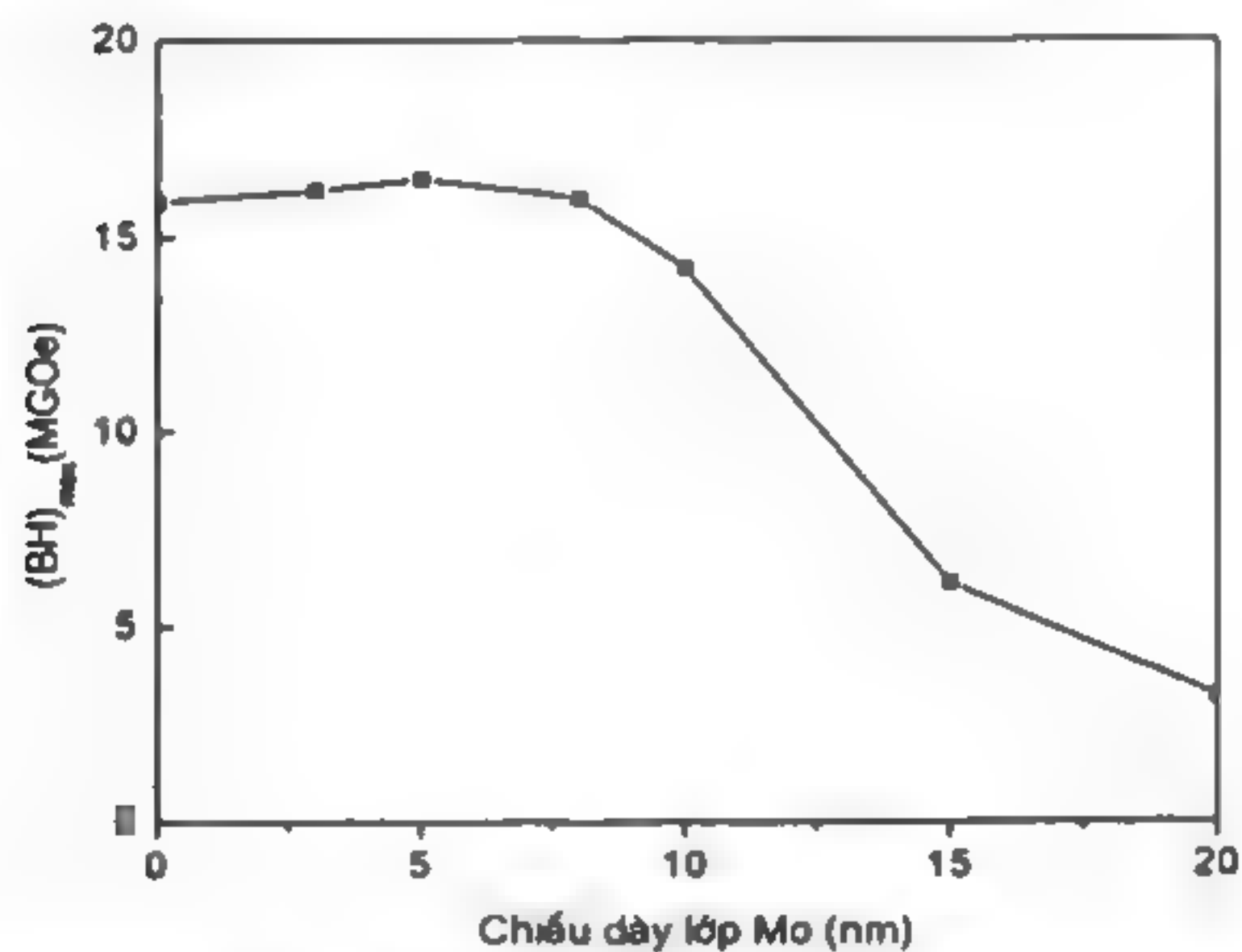


Hình 3.67. Đường cong từ trễ của các mẫu với lớp xen kẽ Mo có chiều dày $d_{Mo} = 0$ và $d_{Mo} = 5$ nm sau khi ủ [3.25]

Đường cong phụ thuộc của H_c và tỷ số $S = M_r/M_{22kOe}$ vào chiều dày lớp Mo được trình bày trên hình 3.68. Trong khoảng tăng của d_{Mo} từ 0 đến 20 nm, ban đầu H_c và S tăng đến đạt giá trị cực đại bằng 17,5 kOe và 0,75 khi $d_{Mo} = 5$ nm, sau đó giảm mạnh khi tiếp tục tăng d_{Mo} . Nguyên nhân dẫn đến H_c và S tăng đã được giải thích ở trên. Tăng chiều dày $d_{Mo} > 5$ nm dẫn đến tương tác giữa các hạt 2:14:1 giảm mạnh, đồng thời tỷ phần Mo trong mẫu quá lớn cũng sẽ dẫn đến tăng sự khuếch tán vào lớp Nd-Fe-B làm giảm tính chất từ của mẫu.



Hình 3.68. Đường cong phụ thuộc của H_c và $S = M/M_{22kOe}$ vào chiều dày lớp đệm Mo [3.25]



Hình 3.69. Đường cong phụ thuộc của $(BH)_{max}$ vào chiều dày lớp Mo [3.6]

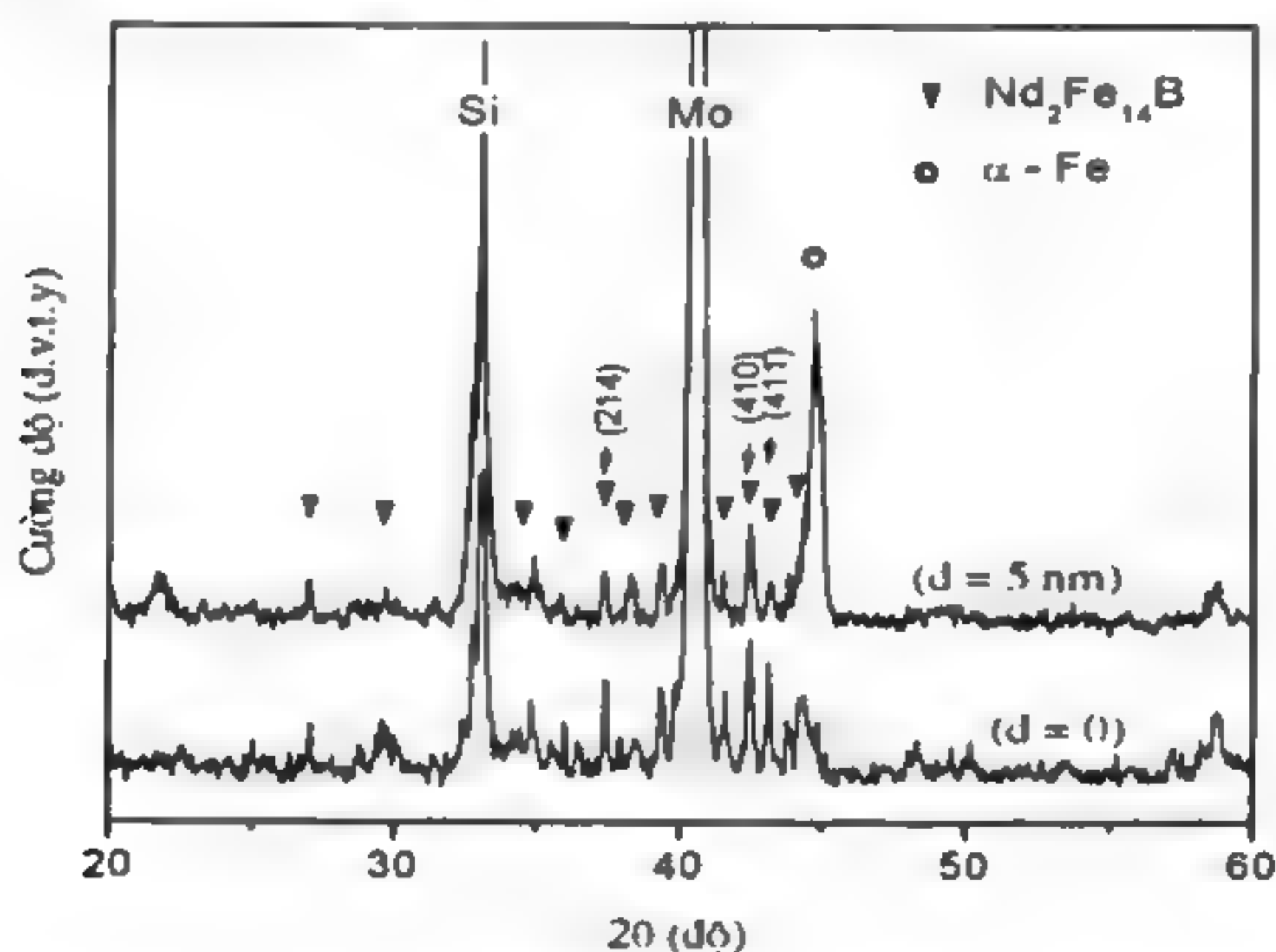
Sự phụ thuộc của $(BH)_{max}$ vào chiều dày lớp xen kẽ Mo (hình 3.68) cho thấy giá trị tăng từ 15.9 MGOe đối với màng đơn lớp lên giá trị cực đại bằng 16,5 MGOe đối với màng có chiều dày Mo $d_{Mo} = 5\text{nm}$. Giá trị của $(BH)_{max}$ đạt cực đại tại giá trị d_{Mo} tương ứng với cực đại của H_c và S .

Như vậy có thể thấy rằng ứng với thành phần $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{71}\text{B}_9$ và chiều dày cố định mỗi lớp bằng 35 nm, lực kháng từ, tỷ số từ dư/bão hoà và tích năng lượng từ $(BH)_{max}$ đạt giá trị cực đại khi chiều dày lớp

xen kẽ Mo bằng 5 nm. Nguyên nhân do lớp xen kẽ Mo có vai trò ức chế phát triển hạt và làm đồng đều hoá kích thước các hạt của pha 2:14:1. Sự có mặt của lớp Mo xen kẽ làm nhỏ hạt trong cấu trúc pha 2:14:1 cũng là nguyên nhân dẫn đến giảm độ nhám bề mặt mẫu.

* Màng mỏng đa lớp có lớp xen kẽ bằng Fe

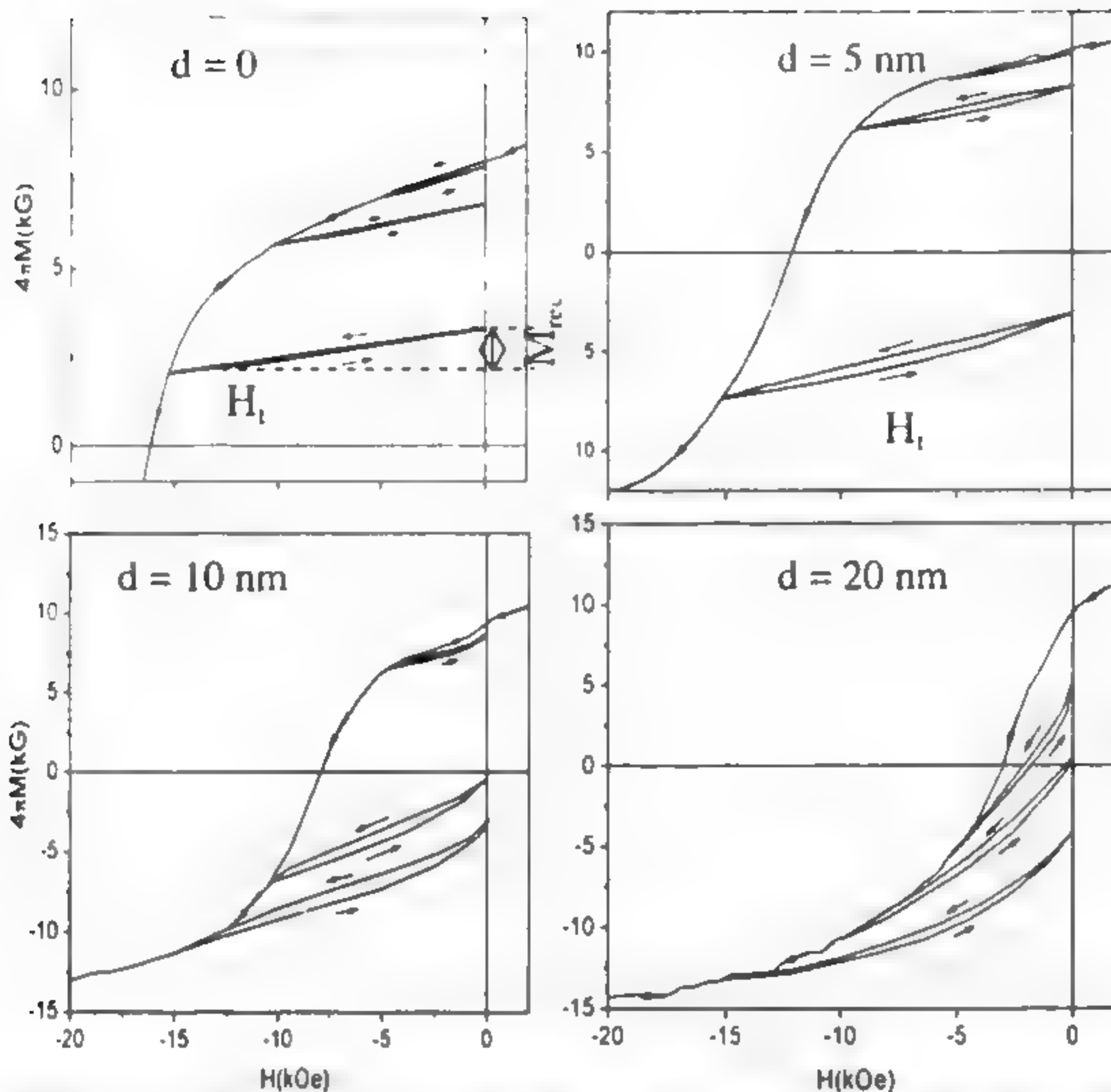
Nam châm hai pha trên cơ sở 2:14:1/ α -Fe có thể đạt được tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{\max}$ về lý thuyết vào khoảng 120 MGOe. Tuy nhiên, $(BH)_{\max}$ trong thực tế mới chỉ đạt được khoảng 20 MGOe bằng thực nghiệm đối với loại nam châm này. Nguyên nhân được cho rằng trong thực tế rất khó có thể chế tạo được các pha có kích thước các pha đồng đều cỡ 10 nm. Các giải pháp công nghệ để chế tạo các pha có kích thước hạt nhỏ và đồng đều là: Giải pháp thứ nhất là pha tạp các nguyên tố có khả năng ức chế phát triển hạt trong quá trình kết tinh và giải pháp thứ 2 là chế tạo màng có cấu trúc đa lớp xen kẽ. Một số kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của chiều dày lớp Fe lên cấu trúc và tính chất từ của màng đa lớp có cấu trúc Si(100)/Mo(20nm)[Fe(d_{Fe})/Nd₂₀Fe₇₁B₉ (35 nm)]₄/ Mo(60 nm) (d_{Fe} = 0 ÷ 20 nm) được các tác giả [3.6, 3.25] trình bày dưới đây.



Hình 3.70. Giàn đồ XRD của các mẫu đơn lớp ($d_{Fe} = 0$) và đa lớp với lớp đệm Fe có $d_{Fe} = 5$ nm sau khi ủ ở 650°C [3.25]

Giản đồ XRD của các mẫu màng có chiều dày $d_{Fe}=0$ và $d_{Fe}=5\text{nm}$ sau khi ù được trình bày trên hình 3.70. Với $d_{Fe} = 0$, chỉ có các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 được thể hiện (không kể Mo và Si), điều đó cho thấy màng có cấu trúc đơn pha. Đối với mẫu $d_{Fe} = 5\text{ nm}$, ngoài các vạch đặc trưng của pha 2:14:1 được thể hiện còn có vạch đặc trưng của pha α - Fe khá rõ nét tại góc $2\theta = 44,5^\circ$. Như vậy có thể giả thiết rằng pha 2:14:1 được hình thành từ lớp Nd-Fe-B còn pha α - Fe được hình thành từ lớp Fe. Các hạt của các pha tạo ra cấu trúc đan xen.

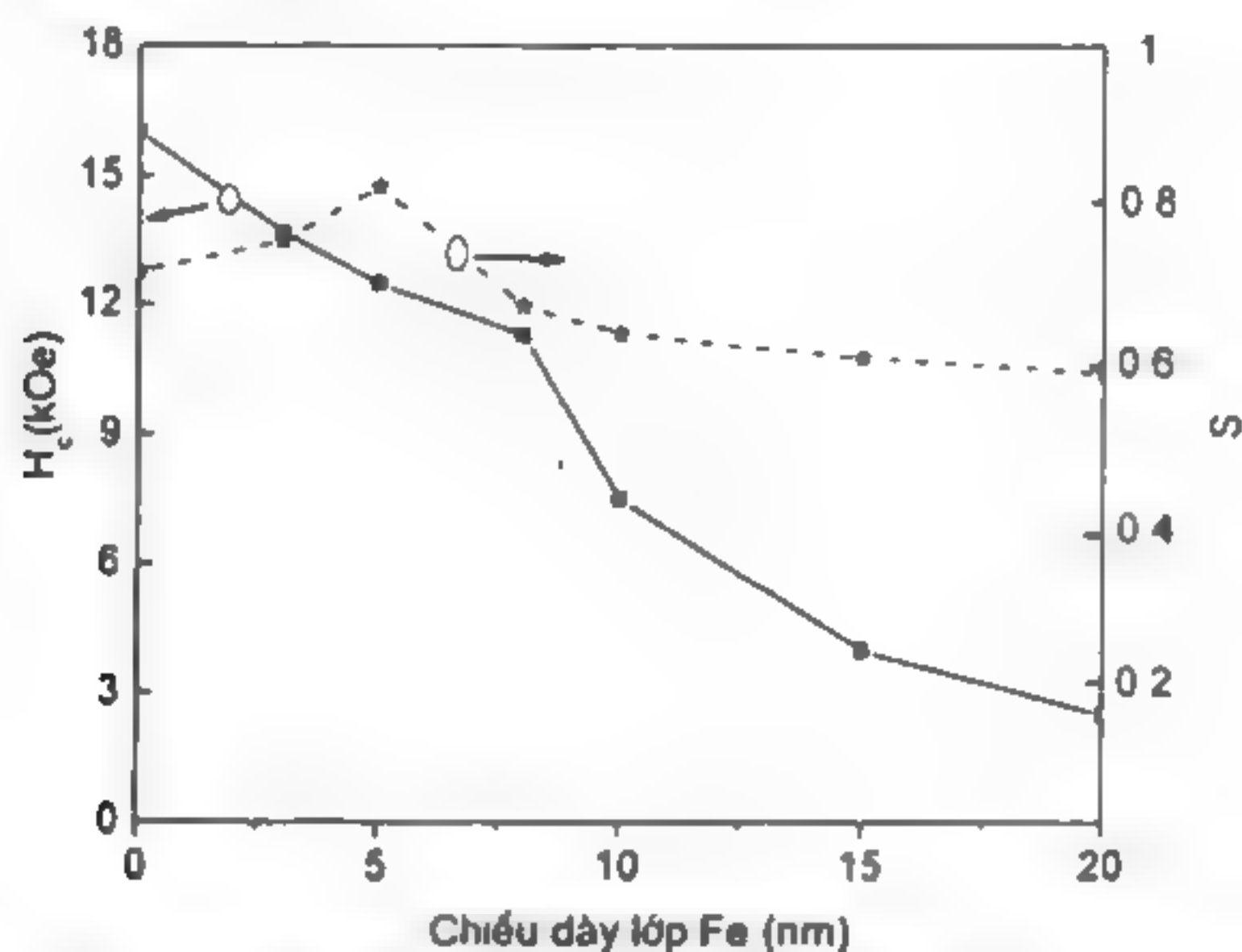
Các đường cong khử từ và hồi từ của các mẫu có chiều dày d_{Fe} khác nhau được trình bày trên hình 3.71. Với $d_{Fe} = 0$, đường cong khử từ cong đều ở điểm từ dư và đường cong hồi phục khép kín là đặc trưng của vật liệu đơn pha. Kết quả này phù hợp với giản đồ XRD trên hình 3.70. Đường cong khử từ của mẫu $d_{Fe} = 5\text{ nm}$ cũng thể hiện như đường cong của vật liệu từ đơn pha. Tuy nhiên, lực kháng từ đã giảm đáng kể ($H_c = 16\text{ kOe}$ với $d_{Fe} = 0$ và bằng 12 kOe với $d_{Fe} = 5\text{ nm}$) và đường cong hồi từ đã có sự khác biệt với trường hợp $d_{Fe} = 0$, đó là độ mở giữa hai nhánh của đường hồi từ, đồng thời giá trị M_{rec} ứng với cùng giá trị từ trường ngược âm $H_l = -15\text{ kOe}$ của mẫu $d_{Fe} = 5\text{ nm}$ lớn hơn nhiều so với mẫu $d_{Fe} = 0$. Điều đó chỉ ra rằng trong mẫu $d_{Fe} = 5\text{ nm}$ tồn tại pha từ mềm (α - Fe) có kích thước hạt đủ nhỏ (khoảng 10 nm) dẫn đến tương tác trao đổi đàn hồi mạnh giữa các hạt pha từ cứng 2:14:1. Bởi vì theo tính toán lý thuyết của các tác giả Kneller và Hawig [3.26], khi kích thước pha từ mềm vào cỡ độ rộng vách đômen của pha từ cứng (độ rộng vách đômen của pha 2:14:1 vào khoảng 5nm) thì tương tác trao đổi giữa các hạt của pha 2:14:1 mạnh và đường cong khử từ thể hiện như đường cong của vật liệu đơn pha. Tuy nhiên, do ảnh hưởng của trường tán xạ nên kích thước pha α - Fe vào khoảng 10 nm có thể đủ nhỏ để tương tác trao đổi mạnh giữa các hạt của pha 2:14:1. Tăng chiều dày d_{Fe} đến giá trị 10 nm và 20 nm , M_{rec} tăng và lực kháng từ giảm đáng kể, đồng thời đã xuất hiện các hõm trên đường cong khử từ thể hiện đã có sự đóng góp của pha từ mềm tương tác trao đổi yếu với pha từ cứng. Điều đó có thể giả thiết là do kích thước hạt của pha α - Fe lớn hơn điều kiện tương tác trao đổi.



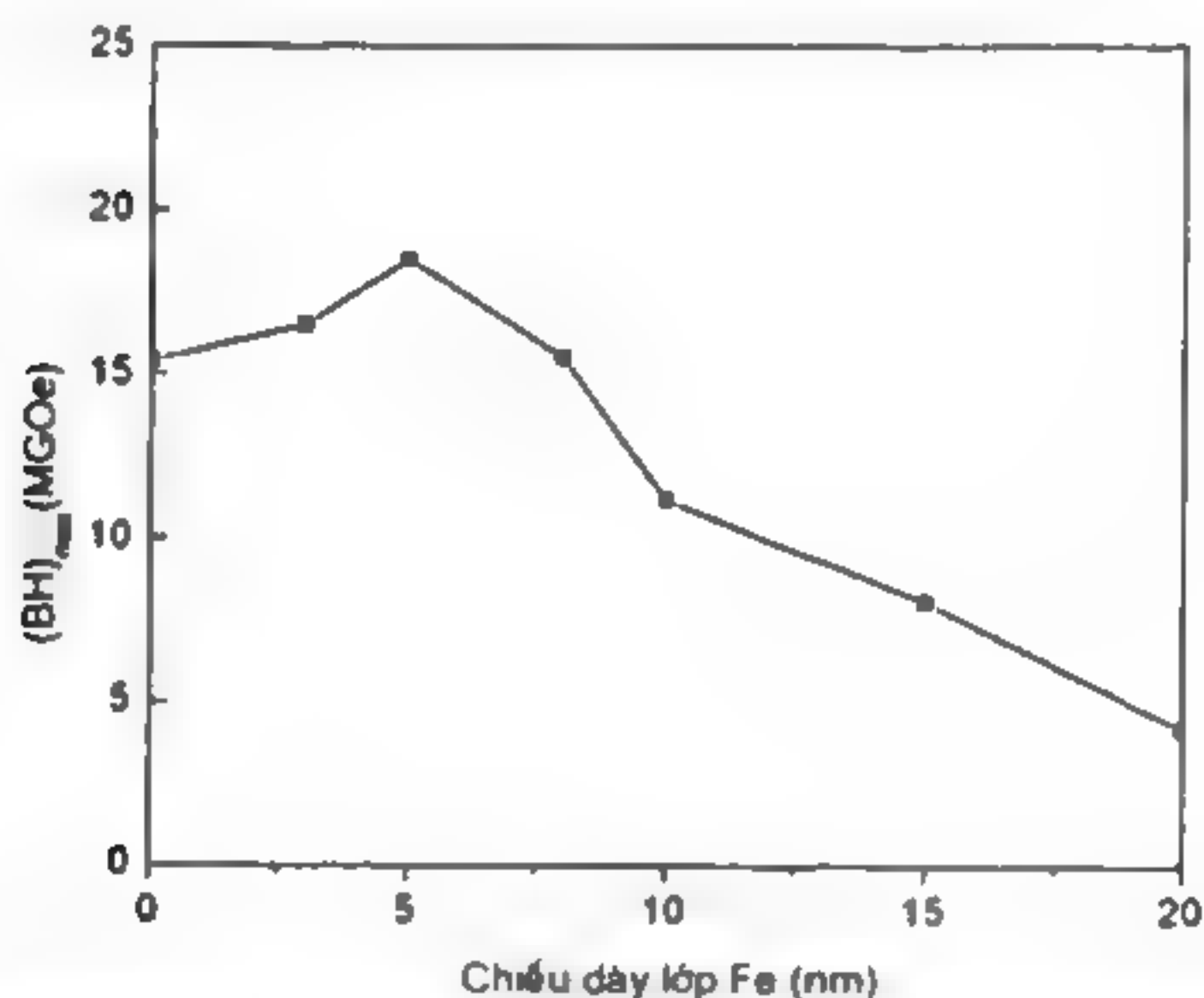
Hình 3.71. Các đường cong khử từ và hồi từ của các mẫu với chiều dày lớp Fe: $d_{Fe} = 0; 5 \text{ nm}; 10 \text{ nm}; 20 \text{ nm}$ [3.27]

Đường cong phụ thuộc của lực kháng từ H_c và tỷ số $S = M_i/M_{22\text{kOe}}$ của các mẫu sau khi ủ với chiều dày d_{Fe} khác nhau được trình bày trên hình 3.72. Ta nhận thấy H_c luôn giảm khi chiều dày d_{Fe} tăng và tốc độ giảm mạnh khi $d_{Fe} \geq 10 \text{ nm}$. Điều này phù hợp với tính toán lý thuyết của Kneller và Hawig [3.26] vì H_c giảm khi kích thước của pha từ mềm lớn hơn độ rộng vách đômen của pha từ cứng. Tỷ số S tăng từ 0,7 đến giá trị cực đại bằng 0,82 khi d_{Fe} tăng từ 0 đến 5 nm. Nguyên nhân tăng S là do sự có mặt của pha α - Fe có kích thước đủ nhỏ để tương tác trao đổi đàn hồi mạnh giữa các hạt của pha 2:14:1 giữ cho mô men từ của pha α - Fe theo phương từ hoá ở trạng thái từ dư. Nguyên nhân này đã được các tác giả Schrefl và Fidler [3.28] chứng minh được rằng khi kích thước pha từ mềm đủ nhỏ cỡ độ rộng

vách đômen của pha từ cứng thì từ độ của pha từ mềm sẽ được giữ theo phương từ hoá bão hoà sau khi bỏ từ trường ngoài (trạng thái từ dư). Khi kích thước pha từ mềm lớn, cường độ tương tác trao đổi giảm dẫn đến một phần từ độ của pha từ mềm bị rối loạn và không giữ được theo phương từ hoá ở trạng thái từ dư là nguyên nhân hình thành hõm ở điểm từ dư và giảm tỷ số S .



Hình 3.72. Đường cong phụ thuộc của H_c và $S = M_r/M_{22kOe}$ vào chiều dày lớp xen kẽ Fe [3.27]



Hình 3.73. Đường cong phụ thuộc của $(BH)_{max}$ vào chiều dày lớp Fe [3.27]

Mặc dù H_c luôn giảm khi chiều dày d_{Fe} tăng nhưng tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{max}$ tăng từ 15,4 MGOe đến 18,5 MGOe trong

khoảng d_{Fe} tăng từ 0 đến 5 nm sau đó giảm khi d_{Fe} tiếp tục tăng (hình 3.73) và có thể thấy rằng quy luật biến đổi của $(BID)_{max}$ theo d_{Fe} khá giống với quy luật biến đổi của S theo d_{Fe} . Nguyên nhân được giải thích do khi H_c có giá trị lớn hơn $4\pi M_r$ thì $(BID)_{max}$ chỉ phụ thuộc vào M_r và S . Ở đây, trong khoảng d_{Fe} tăng từ 0 đến 5 nm, H_c giảm từ 16 kOe đến 12 kOe vẫn còn là giá trị đủ lớn so với $4\pi M_r$ (khoảng $8 \div 10$ kG). Tiếp tục tăng $d_{Fe} > 5$ nm dẫn đến giảm mạnh $(BID)_{max}$ do S và H_c cùng giảm mà nguồn gốc do tỷ phần pha từ mềm/từ cứng và kích thước pha α -Fe tăng vượt quá giới hạn tương tác trao đổi đàn hồi.

Tóm tắt một số điểm chính

Chương 3 nhóm tác giả nghiên cứu chế tạo vật liệu từ cứng Nd-Fe-B dạng màng được thực hiện chủ yếu bằng thực nghiệm và đưa ra một số số liệu của các tác giả khác làm tài liệu tham khảo. Đã chế tạo thành công màng mỏng và băng nguội nhanh Nd-Fe-B có cấu trúc và tính chất từ tốt. Dưới đây là một số điểm chính được rút ra trong quá trình nghiên cứu chế tạo:

1. Công suất và áp suất phún xạ có ảnh hưởng lớn đến thành phần, tốc độ lắng đọng, cấu trúc và tính chất từ của màng Nd-Fe-B. Tốc độ lắng đọng và tỷ phần Nd/Fe trên màng tăng tỷ lệ với áp suất phún xạ. Màng mỏng Nd-Fe-B sau phún xạ có cấu trúc vô định hình và có tính chất từ mềm. Sau khi ủ ở nhiệt độ đủ cao, các màng có lớp Mo bảo vệ thu được cấu trúc tinh thể pha 2:14:1 đẳng hướng.
2. Chiều dày lớp bảo vệ (Mo) khoảng 30 nm và lớp đệm 20 nm là cần và đủ để bảo vệ màng khỏi bị ô xi hoá của môi trường và phản ứng của lớp Nd-Fe-B với đế Si trong quá trình ủ nhiệt.
3. Màng Nd-Fe-B đơn lớp sau phún xạ có CCLKT là dịch vách đômen, sau khi ủ TA ở nhiệt độ thích hợp (khoảng 650°C), bao gồm hai cơ chế đảo từ là dịch vách đômen của các hạt đa đômen và quay đômen của các hạt đơn đômen. Màng đơn lớp ủ nhiệt nhanh (RA) có CCLKT là hãm dịch chuyển vách đômen. CCLKT trong màng đơn lớp có chiều dày cỡ 150 nm là hãm dịch vách

đômen chiếm ưu thế, trong khi với màng có chiều dày cỡ 1200 nm là dịch vách đômen.

4. Thành phần các nguyên tố có vai trò quan trọng đến cấu trúc và tính chất của màng. Nhiệt độ tạo pha 2:14:1 giảm khi hàm lượng Nd tăng. Thành phần Nd 16% cho màng có cấu trúc đa pha 2:14:1/ α -Fe có tương tác trao đổi mạnh.
5. Màng mỏng đa lớp có kích thước hạt và độ nhấp nhô bề mặt nhỏ hơn màng đơn lớp. Lực kháng từ H_c , tỷ số S và tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{\max}$ đạt giá trị cực đại trong màng đa lớp với lớp đệm Mo có chiều dày $d_{\text{Mo}} = 5$ nm.
6. Lực kháng từ luôn giảm trong màng đa lớp có lớp xen kẽ Fe khi chiều dày d_{Fe} tăng. Tương tác trao đổi đàn hồi mạnh giữa các hạt của pha 2:14:1 khi chiều dày $d_{\text{Fe}} \leq 5$ nm. Tỷ số S tăng từ 0,7 đến 0,82 và tích năng lượng từ cực đại $(BH)_{\max}$ tăng từ 15,4 MGOe đến 18,5 MGOe trong khoảng chiều dày lớp Fe (d_{Fe}) tăng từ 0 đến 5 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [3.1] Tạ Văn Khoa, Lưu Tuấn Tài, Thân Đức Hiền, Tuyển tập các báo cáo tại Hội nghị Vật lý Chất rắn toàn quốc lần thứ IV, Tập III-B, trang 732-735,(2003).
- [3.2] Lưu Tuấn Tài, Thân Đức Hiền, Tạ Văn Khoa, Lê Tuấn Tu, VNU. Journal of Science, Mathematic - Physics, T. XX, No3AP (2004).
- [3.3] Jai-Lin Tsai, Tsung-Shune Chin, and Jhy-Chau Shih, IEEE Transactions On Magnetism, Vol 35, No 5 (1999).
- [3.4] S. Parhofer, G. Gieres, J. Wecker, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater., 163, 32-38, (1996).
- [3.5] M. Shindo, M. Ishizone, H. Kato, T. Miyazaki, A. Sakuma J. Magn. Magn. Mater., 161, pp. L1-L5, (1996).
- [3.6] Tạ Văn Khoa, Luận án tiến sĩ, Nghiên cứu chế tạo vật liệu NdFeB dạng màng, (2007).
- [3.7] Thân Đức Hiền, Báo cáo tổng kết đề tài Nghiên cứu cơ bản cấp Nhà nước: “Nghiên cứu chế tạo và các tính chất của vật liệu từ có cấu trúc nano”. Mã số 811604, (2005).
- [3.8] L. Castaldi, H.A. Davies, M.R.J. Gibbs, J. Magn. Magn. Mater. 242–245, (2002).
- [3.9] T. V. Khoa, T. D. Hien, L. T. Tai, N. P. Duong, C. O. Kim, Proceedings of the International Conference on Engineering Physics. Hanoi, Vietnam, (2006).
- [3.10] L. K. E. B. Serrona, R. Fujisaki, A. Sugimura, T. Okuda, N. Adachi, H. Ohsato, I. Sakamoto, A. Nakanishi, M. Motokawa, D.H. Ping, K. Hono J. Magn. Magn. Mater., 260, pp. 406–414, (2003).
- [3.11] Tạ Văn Khoa, Thân Đức Hiền, Lưu Tuấn Tài, Chong-Oh Kim, Tạp chí 6 trường đại học, Số 68, (2006).

- [3.12] Y. G. Ma, Z. Yang, M. Matsumoto, A. Morisako, S. Takei
Mater. Scien. Engin. B 117, pp. 287–291, (2005).
- [3.13] H. Jiang, J. Evans, M.J. O'Shea, Jianhua Du, J. Magn. Magn.
Mater., 224, pp. 233-240, (2001).
- [1.14] U. Hannemann, S. Fahler, S. Oswald, B. Holzapfel, L. Schultz
(2002), J. Magn. Magn. Mater., 242–245, pp. 1294–1296.
- [3.15] T. V. Khoa, T. D. Hien, L. T. Tai, N. P. Duong, C. O. Kim,
Communication in Physic, Vol.16.2, pp. 97-102 (2006).
- [3.16] Thân Đức Hiền, Báo cáo tổng kết đề tài Nghiên cứu cơ bản cấp
Nhà nước: “Nghiên cứu các vật liệu từ nano dạng hạt và màng
mỏng”. Mã số: 404906, (2008).
- [3.17] S. N. Piramanayagam, M. Matsumoto, A. Morisako J. Magn.
Magn. Mater., 212, pp. L12 -L16, (2000).
- [3.18] T.V. Khoa, N.D. Ha, S.M. Hong, H.M. Jin, G.W. Kim, T.D.
Hien, L.T. Tai, N.P. Duong, K.E. Lee, C.G. Kim, C.O. Kim,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 304, e246–e248,
(2006).
- [3.19] Ta Van Khoa, Luu Tuan Tai, Than Duc Hien, VNU. Journal of
Science, Mathematic– Physics, T. XXII, No2AP, pp. 95-98, (2006).
- [3.20] Jai-Lin Tsai, Tsung-Shune Chin, and Jhy-Chau Shih, IEEE
Transactions On Magnetism, Vol 35, 5, pp. 3317 – 3320, (1999).
- [3.21] Tạ Văn Khoa, Thân Đức Hiền, Lưu Tuấn Tài, Jin Han Min,
Chong-Oh Kim, Tuyển tập các bài báo tại Hội nghị Vật lý toàn
quốc lần thứ VI -Hà nội, Tập 2, (2005).
- [3.22] T. Schrefl, J. Fidler, W. Scholz, Proceedings of the 22nd Ris
International Symposium on Materials Science, pp. 1-14, (2001).
- [3.23] T.V. Khoa, D.S. Sun, N.D. Ha, S.M. Hong, H.M. Jin, Y.B. Kim,
G.W. Kim, N.P. Duong, L.T. Tu, K.E. Lee, T.D. Hien, L.T. Tai,
C.G. Kim, C.O. Kim, Journal of Magnetism and Magnetic
Materials, 304, e249–e251, (2006).

- [3.24] J. L. Tsai, T. S. Chin, Y. D. Yao, A. Melsheimer, S. Fisher, T. Drogen, M. Kelsch, H. Kronmuller, *Physica B* 327, pp. 283–286, (2003).
- [3.25] Tạ Văn Khoa, Lưu Tuấn Tài, Thân Đức Hiền, Vũ Xuân Thắng, Jin Han Min, Chong-Oh Kim, Tuyển tập các bài báo tại Hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ VI -Hà nội, Tập 2. Trang 715-719, (2005).
- [3.26] E. Kneller and R. Hawig, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 27, pp. 3588–3600, (1991).
- [3.27] Ta Van Khoa, Luu Tuan Tai, Than Duc Hien, Nguyen Phuc Duong, Chong-Oh Kim, *Journal of Korean Physical Society*, Vol. 52, No. 5, (2008).
- [3.28] T. Schrefl, J. Fidler, *J. Magn. Magn. Mater.* 177-181, pp. 970-975, (1998).

CHƯƠNG 4

CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA NAM CHÂM Nd-Fe-B

Để chế tạo các nam châm loại RFeB một cách hiệu quả, các nghiên cứu về tính chất từ, đặc biệt là về dị hướng từ, nhiệt độ Curie (T_c) cũng như các hiệu ứng liên quan trên các hợp phần dự kiến làm nam châm đã được tiến hành.

4.1 Tính chất từ của hợp chất làm nam châm

Như trên đã khảo sát tương đối chi tiết các tính chất của hợp chất Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Tuy nhiên, để chế tạo nam châm, thành phần danh định lại khác với 2:14:1. Một số thành phần xung quanh hợp phần $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ là hợp phần phổ biến làm nam châm đã được chế tạo gồm các mẫu sau:

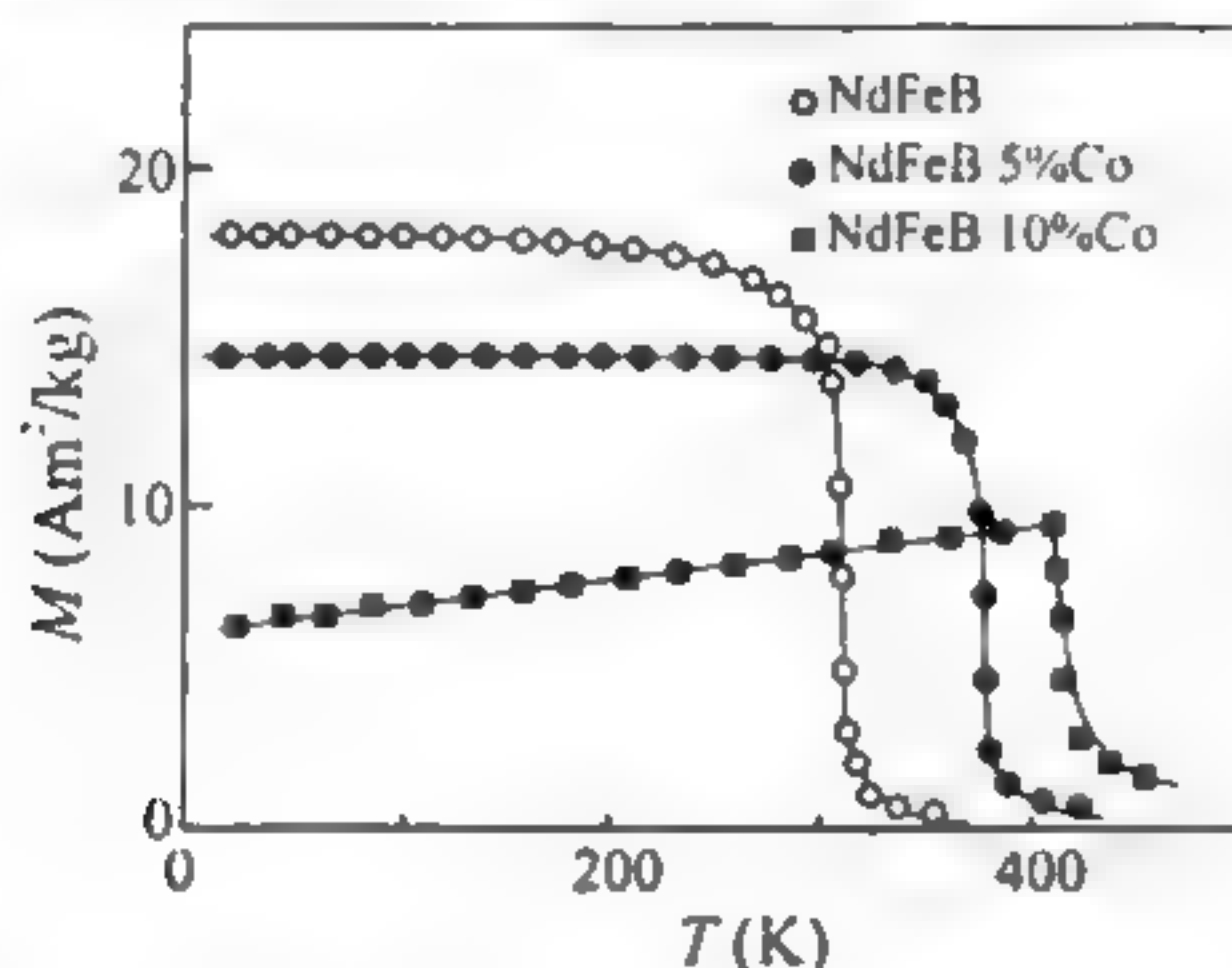
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$,	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$,
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$,	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{B}_7$,
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$,	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{68}\text{Co}_{10}\text{B}_7$.

Thông thường thành phần nam châm là 15:77:8, thay đổi hàm lượng B và thêm Co thay thế Fe nhằm xác định khoảng ổn định của pha 2:14:1 (pha cơ sở tạo nam châm) và khảo sát ảnh hưởng của thành phần lên tính chất từ của vật liệu. Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang trong môi trường khí bảo vệ, sau đó được ủ đồng nhất trong 200 giờ, liên tục tại 800°C . Các kết quả đo nhiễu xạ Ronghen cho thấy chất lượng các mẫu tạo ra tốt và không có hiện tượng rã pha theo thời gian. Các mẫu được chế tạo theo hai dạng: mẫu đúc và mẫu bột định hướng.

4.1.1 Từ độ của các hợp chất làm nam châm

Từ độ phụ thuộc nhiệt độ đo tại từ trường thấp $H = 0,05$ Tesla trong dải nhiệt độ 300-600K của các hợp chất làm nam châm đã được thực hiện. Kết quả của một số mẫu đưa ra trong hình 4.1. Nhiệt độ Curie của cả hệ được xác định từ các kết quả đo $\sigma(T)$ bằng cách vẽ

$\sigma^2(T)$ và ngoại suy phần dốc nhất với giá trị $\sigma^2 = 0$. Các giá trị nhiệt độ Curie T_c đưa ra trong bảng 4.1 cho thấy T_c ít thay đổi theo thành phần mẫu chế tạo, ví dụ như T_c của các mẫu: $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$ lần lượt là 585K, 584K, 590K. Lượng nhỏ Co thêm vào làm tăng đáng kể T_c , với khoảng 1% Co thay thế Fe làm tăng cỡ 10K.



Hình 4.1. Đường cong từ nhiệt của NdFeCoB đo tại $H = 0.05 \text{ Tesla}$ [4.1, 4.2]

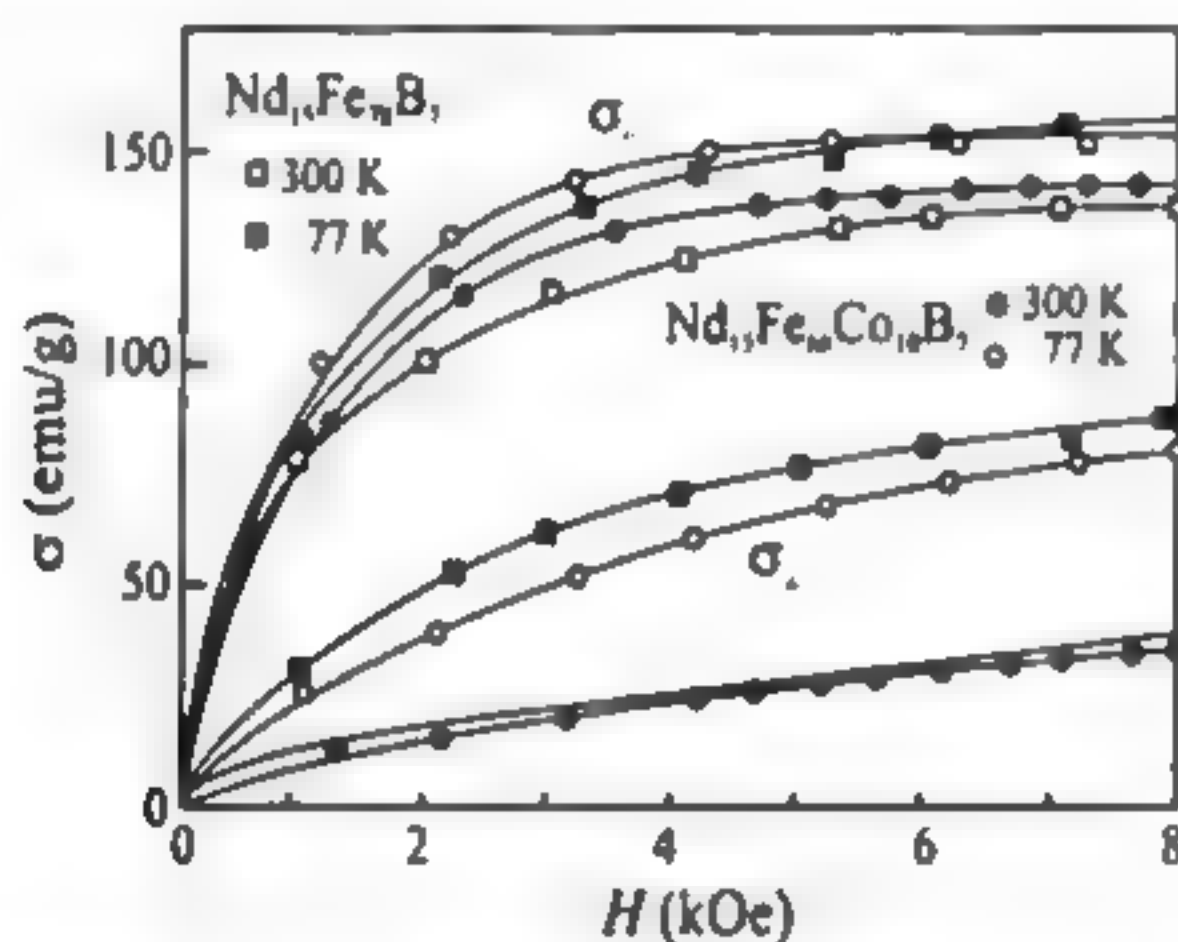
Bảng 4.1. Nhiệt độ Curie của hệ $\text{R}_{15}\text{Fe}_{85-x}\text{B}_x$ [4.1]

R-Fe-B	$T_c(\text{K})$	R-Fe-B	$T_c(\text{K})$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	588	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$	583
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$	585	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{B}_7$	653
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{79}\text{B}_6$	584	$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{68}\text{Co}_{10}\text{B}_7$	693
$\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{75}\text{B}_{10}$	590		

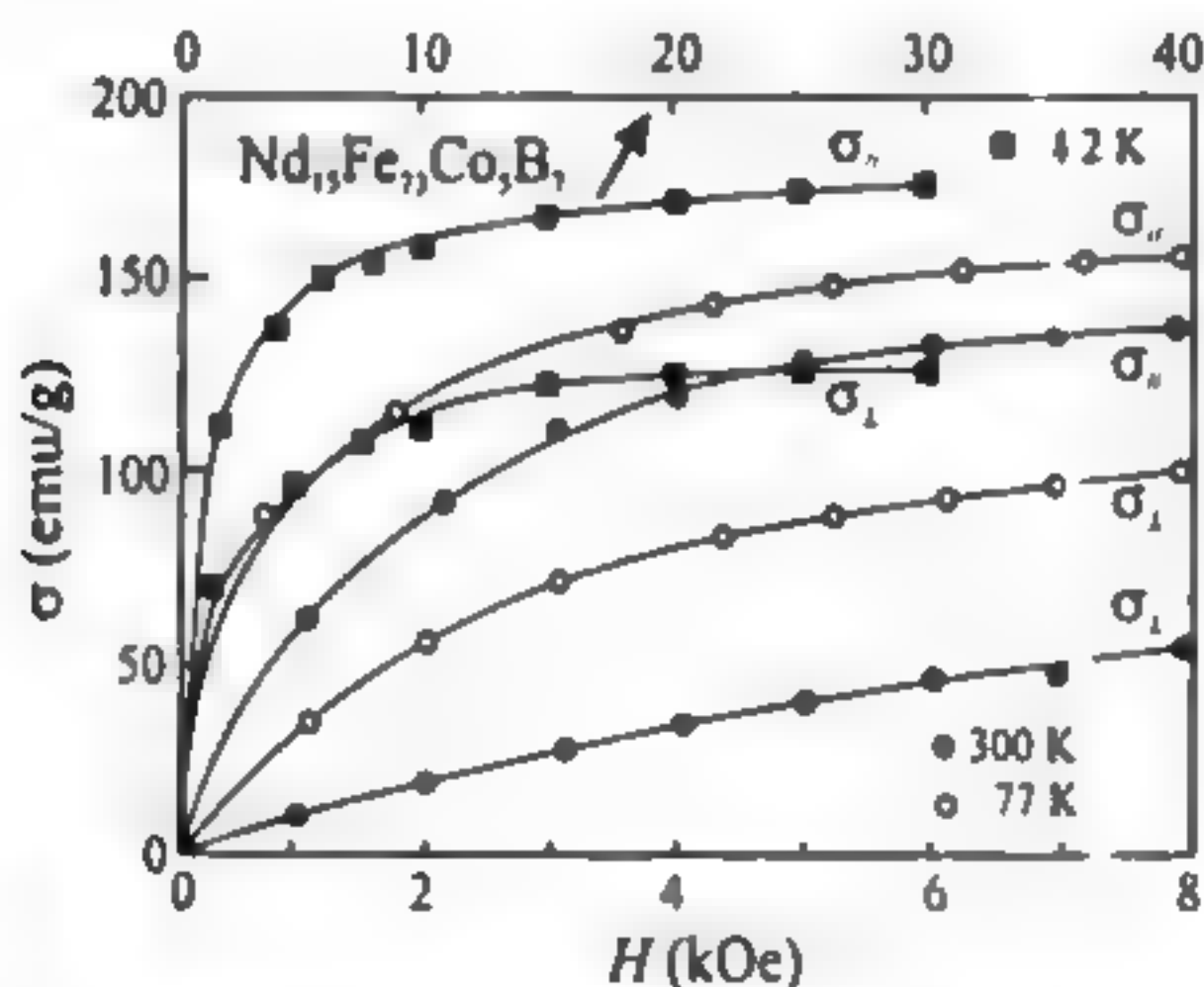
Đường cong từ độ phụ thuộc vào từ trường của các mẫu bột định hướng theo phương song song và vuông góc với phương định hướng mẫu tại 4,2 K; 77 K và 300K còn cách xa nhau do đó không thể ngoại suy điểm cắt để xác định trường dị hướng H_A được, (hình 4.2 và 4.3). Diện tích giới hạn giữa hai đường cong $\sigma_{//}$ và σ_{\perp} đặc trưng cho năng lượng dị hướng của mẫu. Nhận thấy một cách gần đúng phần diện tích này giảm từ 300K xuống 77K trên từng mẫu. Điều này có thể là do hiện tượng tái định hướng spin tại nhiệt độ thấp. Với từ trường khảo

sát là 0.8 Tesla, các đường cong $\sigma(H)$ còn xa tới bão hòa, do vậy không xác định được mô men từ bão hòa của các mẫu.

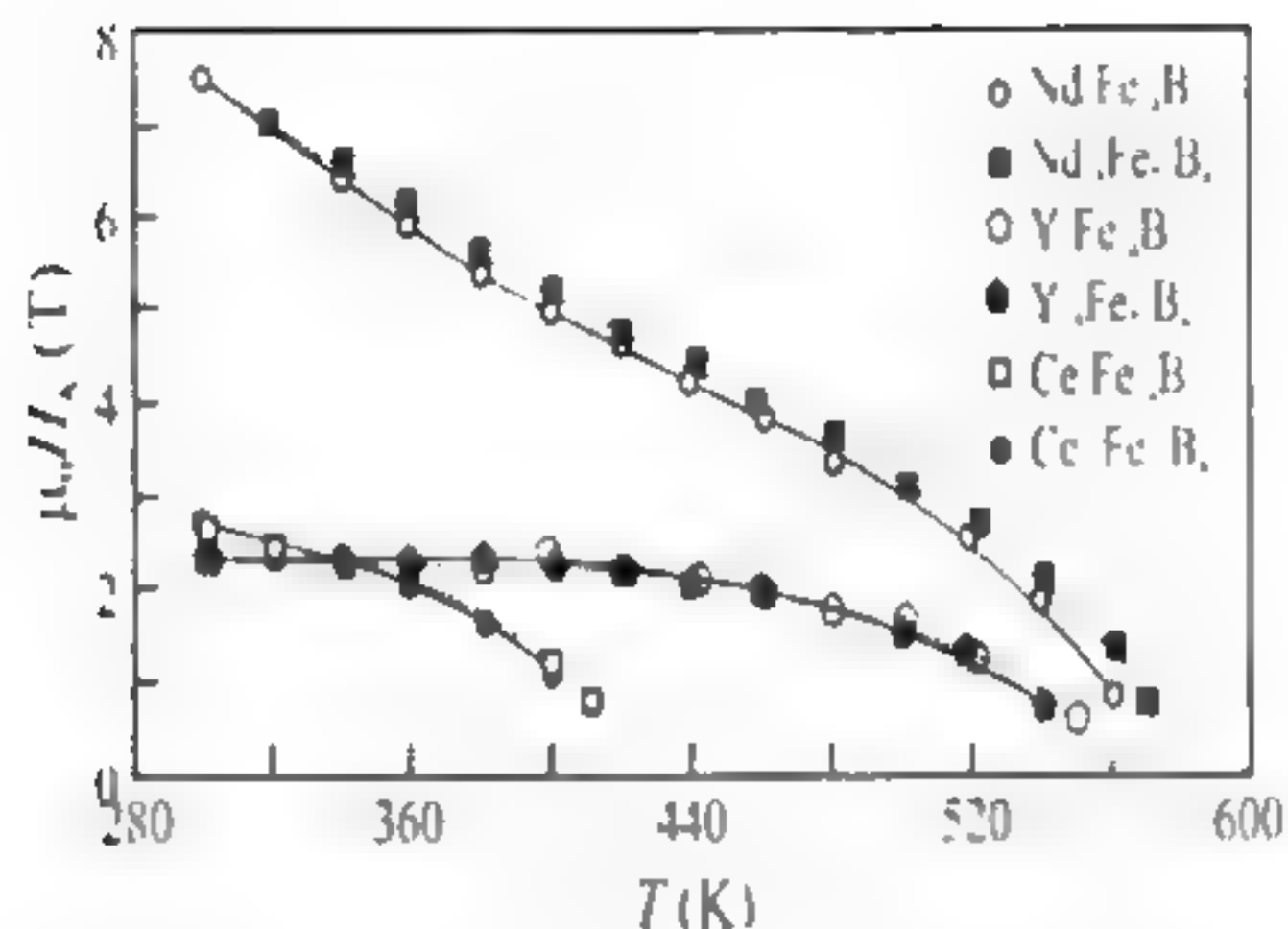
Tuy nhiên ta có thể nhận thấy mô men từ của các mẫu vào khoảng $130 \text{ [A}^2\text{m/kg]}$ (130emu/g) với hợp phần $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ theo phương song song ($\sigma_{//}$) so với $120\text{A}^2\text{m/Kg}$ của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ đo trên mẫu đúc tại nhiệt độ phòng. Lưu ý là khi chưa tới bão hòa, giá trị từ độ đo theo phương song song ($\sigma_{//}$) trên mẫu bột định hướng bao giờ cũng lớn hơn giá trị đo trên mẫu khối. Như vậy giá trị mô men từ bão hòa của hợp phần không sai khác mấy so với giá trị của pha chính 2:14:1. Sự sai khác chút ít có thể là do lượng pha lạ rất nhỏ, nằm ở biên hạt thường là các pha từ tính yếu hoặc không từ tính ở nhiệt độ phòng.



Hình 4.2. Đường cong từ độ phụ thuộc từ trường theo phương song song (σ) và vuông góc (σ_{\perp}) của mẫu bột định hướng [4.1, 4.2]



Hình 4.3. Đường cong từ độ phụ thuộc từ trường theo phương song song (σ) và vuông góc (σ_{\perp}) của mẫu bột định hướng [4.1, 4.2]



Hình 4.4. Sự phụ thuộc nhiệt độ của trường dị hướng của các mẫu R-Fe-B [4.1, 4.2]

4.1.2 Trường dị hướng

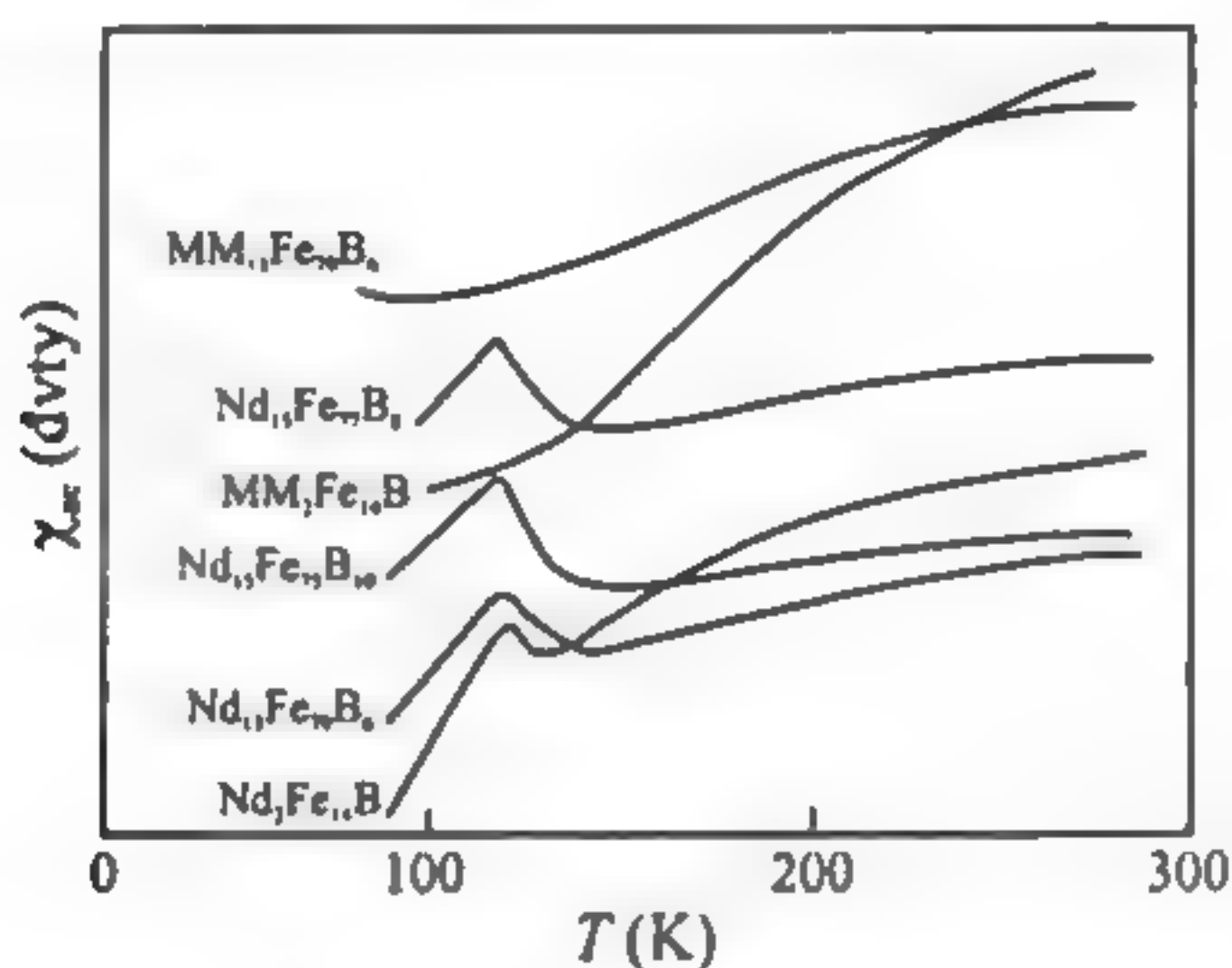
Trường dị hướng H_A và sự phụ thuộc nhiệt độ của nó đã được đo trên các mẫu hợp thức 2:14:1 và không hợp thức (15:77:8) bằng phương pháp SPD, trong dải nhiệt độ từ 300 K đến 600 K (xem chương 2). Kết quả đưa ra trên hình 4.4 cho ta thấy trường dị hướng của $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ giảm nhanh theo chiều tăng của nhiệt độ. Các giá trị $\mu_0 H_A$ và đặc tính phụ thuộc nhiệt độ của cả hai mẫu sai khác nhau không đáng kể và đều có giá trị là 7-8 Tesla cho cả hai thành phần 2:14:1 và 15:77:8 tại nhiệt độ phòng. Giá trị này gần gấp 5 lần giá trị của ferit bary ($\mu_0 H_A = 1.65 \text{ Tesla}$).

4.1.3 Độ cảm từ vi phân $\chi_{ac}(T)$

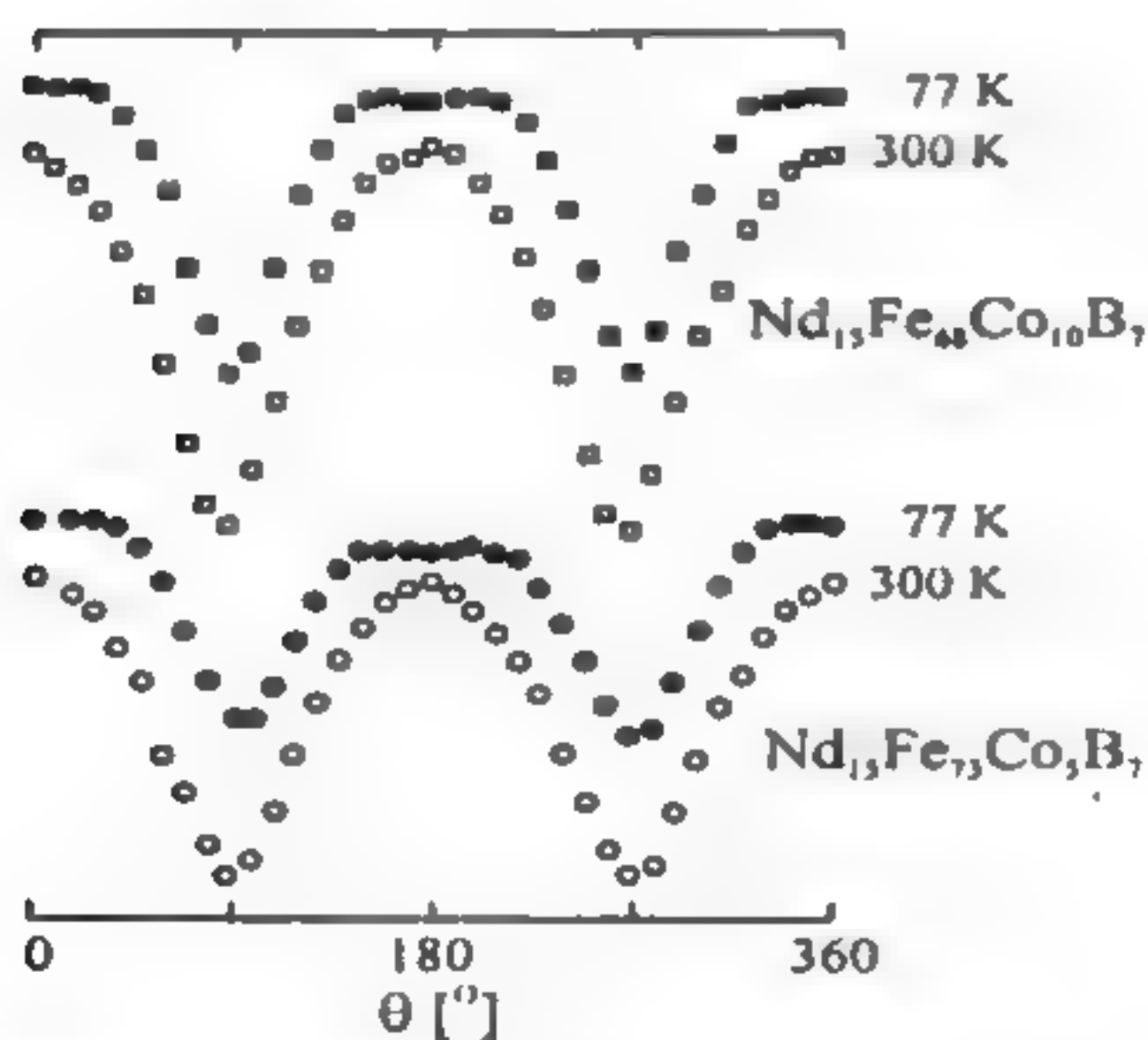
Độ cảm từ vi phân $\chi_{ac}(T)$ phụ thuộc nhiệt độ đã được thực hiện trên các mẫu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{85-x}\text{B}_x$ với thành phần x thay đổi từ 6÷10. Kết quả được đưa ra trong hình 4.5 cho ta thấy tất cả các mẫu với B thay đổi đều xuất hiện đỉnh cực đại gần như ở cùng một nhiệt độ. Rõ ràng hiện tượng tái định hướng spin này là hiệu ứng của pha 2:14:1, pha chính trong tất cả các mẫu.

Các phép đo từ độ phụ thuộc góc θ (góc hợp bởi phương của từ trường đo và phương định hướng ban đầu của mẫu bột định hướng) được thực hiện trên các hợp phần chứa Co. Kết quả đưa ra trong hình 4.6 tại nhiệt độ 77K và 300K. Ta thấy các giá trị tương đương như kết

quả nhận được ở trường hợp $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ đã trình bày ở chương 2. Góc lệch của mô men từ rời khỏi trục c trong cả hai trường hợp xác định được không khác nhiều với trường hợp $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ là 25° .



Hình 4.5. Đường cong độ từ hóa vi phân χ_{ac} phụ thuộc nhiệt độ đo tại $H=0.05T$ [4.1, 4.2]



Hình 4.6. Đường cong từ độ phụ thuộc góc θ của mẫu bột định hướng đo tại từ trường $H = 0,8T$ [4.1, 4.2]

4.1.4 Phân tích và thảo luận kết quả

Từ các kết quả thu được vừa trình bày ở trên, so sánh với các tính chất từ của hệ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ta thấy: nhiệt độ Curie của các mẫu phụ thuộc chủ yếu vào thành phần các mẫu chế tạo (từ 583K tới 590K). Sự

sai khác này có thể là do lượng pha lạ hình thành từ các sai lệch thành phần thường là các pha giàu Nd, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và một số các pha khác tùy theo sự lựa chọn hợp phần làm nam châm cũng như phương pháp chế tạo chúng... mà các pha lạ này, thường là các pha từ tính yếu hoặc không từ tính ở nhiệt độ phòng. Trường dị hướng, từ độ bão hoà, hiện tượng tái định hướng spin của các mẫu không hợp thức và hợp thức 2 : 14 : 1 hầu hết là như nhau. Điều đó chứng tỏ rằng với thành phần vật liệu dùng làm nam châm vĩnh cửu, pha chính là pha 2 : 14 : 1. Mặt khác, trong phần trên ta nhận thấy ngay các thành phần đất hiếm cũng có thể thay đổi được mà vẫn còn tạo pha 2 : 14 : 1.

Những hợp phần để tạo nam châm loại Nd-Fe-B có một số tính chất sau :

- 1- Dị hướng đơn trục ở nhiệt độ phòng lớn gấp khoảng 5 lần dị hướng đơn trục của perrit Bary.
- 2- Nhiệt độ Curie đủ cao (cỡ 300°C) và T_c tăng nhanh khi thay thế 10% Co cho Fe.
- 3- Có hiện tượng tái định hướng trong vùng nhiệt độ thấp từ 120-130K.
- 4- Ngoài pha chính 2 : 14 : 1, trong hợp chất còn có các pha khác với lượng nhỏ như NdFe_4B , pha giàu Nd... song tính chất từ của nam châm do pha 2:14:1 quyết định.

4.1.5 Các đặc tính của vật liệu

Do chứa đất hiếm nên các hợp kim Nd-Fe-B rất dễ bị ôxy hóa, do đó quy trình sản xuất từ khâu đầu đến khâu cuối đều phải làm trong môi trường khí bảo vệ hoặc trong chân không. Cơ chế ôxy hóa là từ bên ngoài, ôxy thâm nhập vào bên trong tương tác với pha giàu Nd và Nd kim loại tự do làm ôxy hóa và ăn mòn vật liệu. Ta có thể dùng các phương pháp khác nhau để tẩm phủ, mạ ... ở mặt ngoài để ngăn cản quá trình này. Ngoài ra còn có cơ chế ôxy hóa từ bên trong vật liệu là do các ion ôxy tồn tại trong lòng vật liệu do có sẵn từ vật liệu ban đầu, tồn tại trong quá trình nấu sẽ từ từ ôxy hoá và làm phân rã vật liệu từ

bên trong. Để giải quyết vấn đề này các nhà nghiên cứu đã áp dụng nhiều phương pháp khác nhau như pha tạp Si, SiO, Dy... thậm chí còn áp dụng cả phương pháp mạ từng hạt bột nam châm. Hiện nay trên thực tế pha tạp Dy là phương pháp phổ biến để giải quyết vấn đề này, pha tạp Dy còn làm tăng lực kháng từ của các nam châm mặc dù Dy thêm vào làm tăng giá thành sản phẩm.

Hợp kim Nd-Fe-B có hoạt tính hóa học rất cao, nó tương tác với hầu hết các vật liệu sử dụng làm nồi nấu vì vậy trên thực tế chỉ có 3 loại nồi nấu là sử dụng được đó là: nồi làm từ vật liệu nitritbo (BN), nồi tự nó và nồi lạnh.

- * Nồi nitritbo rất đắt tiền, chỉ sử dụng trong phòng thí nghiệm.

- * Nồi tự nó là loại nồi được làm từ oxyt lantan (La_2O_3) sau đó ta nấu chảy La kim loại trong nồi đó cho đến khi La thấm vào nồi oxyt lantan (La_2O_3) đến bão hòa, không còn tương tác gì thêm với nồi nữa, lúc này chúng ta có thể dùng để nấu các hợp kim đất hiếm mà không sợ chúng tương tác với nồi. Loại này trên thực tế cũng chỉ là thí nghiệm và được sử dụng lúc đầu trong phòng thí nghiệm.

- * Nồi lạnh hay còn gọi là thuyền lạnh (Cold crucible hay Cold boat). Đây là loại nồi thông dụng và phổ biến nhất hiện nay trong các phòng thí nghiệm và trong sản xuất. Nồi thường được làm bằng nhôm tinh khiết (thường dùng ở Nhật) hoặc bằng đồng đỏ có nước làm lạnh chảy liên tục. Phương pháp này còn được áp dụng cho mọi khuôn đúc các hợp kim đất hiếm.

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ là một hợp kim sắt từ, tại nhiệt độ phòng (295K) chúng có mômen từ bão hòa $M_s=32.5\mu_B$ trên một đơn vị công thức, $4\pi M_s = 16.0\text{kG}$, trường dị hướng $H_a=73\text{kOe}$ và nhiệt độ Curie $T_c=585\text{K}$. Hợp kim $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có hiện tượng tái định hướng spin tại $T_s=135\text{K}$ (dưới nhiệt độ này dị hướng từ tinh thể của vật liệu là dị hướng mặt phẳng) vì vậy không thể sử dụng nam châm Nd-Fe-B tại nhiệt độ thấp như vậy được.

Cơ chế lực kháng từ tồn tại trong các nam châm Nd-Fe-B là hãm dịch chuyển vách đômen (pinning) và hãm mầm đảo từ (Nucleation).

Không thể phân định rõ ràng cơ chế nào quyết định giá trị lực kháng từ trong các nam châm Nd-Fe-B, thông thường đối với các nam châm bột thiếu kết thường được xác định bởi cơ chế hãm mầm đảo từ là chính và hiệu ứng mầm đảo từ không phải chỉ là do các sai hỏng trong hạt mà còn do các sai hỏng dị hướng thấp và sự có mặt của pha thứ hai. Đối với các nam châm chế tạo bằng phương pháp làm lạnh nhanh khó có thể nói chính xác là cơ chế nào đóng vai trò chính vì các hạt tinh thể quá nhỏ.

Có hai loại nam châm Nd-Fe-B chính đang được sản xuất và bán trên thị trường đó là: nam châm bột thiếu kết và nam châm chế tạo từ các băng nguội nhanh thường gọi tắt là các nam châm nguội nhanh ký hiệu là MQ. Ngoài ra còn có một phần nhỏ không đáng kể là các nam châm đúc.

Nam châm đất hiếm từ khi ra đời đến nay đã và đang chiếm tỷ trọng lớn trong thị trường nam châm trên toàn thế giới. Với rất nhiều đặc tính ưu việt hơn hẳn các nam châm thế hệ trước, nam châm đất hiếm không chỉ góp phần thu nhỏ kích thước mà còn tạo ra những ứng dụng mới trong việc chế tạo các sản phẩm mới, độc đáo mà trước đó chưa hề có.

Ở nước ta có nguồn tài nguyên phong phú về đất hiếm, vấn đề năng lượng ngày càng đòi hỏi phải kết hợp nhiều giải pháp từ việc giải quyết ở quy mô nhỏ lẻ phục vụ cho các khu vực xa xôi hẻo lánh cho đến các giải pháp ở quy mô toàn quốc trong một tổng thể phát triển chiến lược của đất nước. Một biện pháp đang được nhà nước rất quan tâm đó là việc sử dụng lại các nguồn năng lượng sẵn có như: năng lượng mặt trời, gió, nước (các nguồn năng lượng tái tạo lại) để chuyển đổi thành điện năng. Trong các hoạt động đó nam châm là một bộ phận quan trọng trong các máy phát điện, các động cơ đóng vai trò chuyển đổi các dạng năng lượng khác thành điện năng.

Nam châm đất hiếm với các đặc tính rất ưu việt của mình đã tập trung được sự chú ý của các nhà nghiên cứu công nghệ nhằm hoàn thiện việc chế tạo chúng nhưng quan trọng hơn là ứng dụng chúng

trong những lĩnh vực rất khác nhau mà nhờ đó rất nhiều sản phẩm có hiệu suất cao đã ra đời và nhanh chóng chiếm thị trường lớn trên thế giới.

Việc nghiên cứu, chế tạo và ứng dụng các dạng nam châm loại Nd-Fe-B chính là để nhằm phục vụ cho mục đích vừa nêu trên.

4.2 Công nghệ chế tạo nam châm bột thiêu kết Nd-Fe-B

Quy trình chế tạo nam châm bột thiêu kết Nd-Fe-B là quy trình gồm thông thường, giống như quy trình chế tạo nam châm SmCo_5 . Một quy trình chế tạo nam châm bột thiêu kết Nd-Fe-B thông thường gồm một số bước công nghệ chính như sau:

- Bước 1: Vật liệu ban đầu là các kim loại Nd, Fe, B hoặc FeB có độ sạch 99.9% hoặc cao hơn được cân theo trọng lượng nguyên tử tương ứng với công thức $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$.
- Bước 2: Vật liệu ban đầu sau khi cân theo tỉ lệ được đưa vào nấu thành hợp kim trong một số loại lò như sau:
 - + Lò điện trở trong chân không (vacuum thermal furnace),
 - + Lò hồ quang (arc melting furnace),
 - + Lò tần số cao, trên thực tế là lò trung tần (high frequency furnace).

Các loại lò này đều hoạt động trong môi trường chân không hoặc trong khí trơ (Ar, He). Lưu ý, phải nấu vài lần để nấu chảy hoàn toàn tạo thành hợp kim Nd-Fe-B và tạo ra vật liệu có độ đồng nhất cao.

- Bước 3: Đây là bước nghiền đập khối hợp kim vừa nấu xong có thể dùng chày cối thép hoặc máy đập hàm cho tới độ hạt quanh $100\mu\text{m}$. Sau khâu nghiền thô, vật liệu được đưa vào nghiền tinh cho tới độ hạt đạt kích thước $5\div 10\mu\text{m}$ (đây là kích thước đơn đô men của hợp kim $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$) bằng một số loại máy nghiền như: máy nghiền bi, máy nghiền rung hoặc jet-mill trong môi trường khí trơ hoặc các dung môi thích hợp như cồn tinh khiết, toluence, acetone...

- Bước 4: Ép định hình sản phẩm, trong từ trường định hướng cỡ 2 Tesla đặt vuông góc với phương ép (ta gọi là ép vuông góc) hoặc song song với phương ép với áp suất ép cỡ 3 tấn/cm².
- Bước 5: Các viên bột ép được đưa vào lò nung trong môi trường khí Ar và thiêu kết ở nhiệt độ cỡ 1100°C trong khoảng 1 giờ sau đó được làm lạnh nhanh bằng khí hoặc dầu tới nhiệt độ phòng. Trong quá trình nâng nhiệt ban đầu, tốc độ tăng nhiệt phải chậm để tránh nứt vỡ sản phẩm.
- Bước 6: Sau quá trình thiêu kết ta đã thu được sản phẩm là các nam châm nẹp từ nhưng tích năng lượng còn chưa cao và giá trị lực kháng từ còn thấp. Để điều khiển cấu trúc tế vi trong các nam châm, ta phải tiến hành xử lý nhiệt với một quá trình nhiệt thích hợp sẽ làm tăng cả giá trị cảm ứng từ dư B_r và lực kháng từ H_c và cuối cùng thu được các sản phẩm đạt chất lượng tốt. Có hai khoảng giá trị nhiệt độ thích hợp đó là xung quanh 900°C và 600°C. Thông thường là xử lý nhiệt tại 900°C trong khoảng thời gian 1 giờ sau đó lại làm lạnh nhanh tới nhiệt độ phòng.
- Bước 7: Trước khi thực hiện các biện pháp gia công cơ khí để tạo ra các dạng nam châm có kích thước chính xác theo yêu cầu sử dụng, ta phải tiến hành kiểm tra nhanh một cách xác suất một vài mẫu bất kỳ để xác định các thông số nam châm của sản phẩm. Nếu đạt yêu cầu, ta mới thực hiện gia công cơ khí tất cả các sản phẩm. Do vật liệu có độ cứng cao cỡ 60 HRC (đây là độ cứng của dao cắt gọt kim loại) vì vậy để gia công cơ khí chỉ dùng được các bột kim cương, cưa kim cương.
- Bước 8: Sản phẩm sau khi gia công cơ khí nhất thiết phải được tẩm phủ để chống oxy hóa (sơn, mạ...). Đây là khâu rất quan trọng và là vấn đề vẫn đang còn được tiếp tục nghiên cứu, tìm kiếm các qui trình đơn giản hơn và hiệu quả hơn. Đây cũng là một khâu bí mật công nghệ riêng của từng hãng sản xuất nam châm Nd-Fe-B.
- Bước 9: Dề nạp từ cho các nam châm, từ trường nạp vào khoảng 2 Tesla.

Trên đây là những bước quan trọng trong quá trình chế tạo nam châm. Để đạt được phẩm chất nam châm tốt chúng ta cần phải lưu ý và kiểm soát cẩn thận từng bước một. Ở bước 2 khi cân kim loại đất hiếm ta cần phải cân dư ra khoảng 1% - 2% để bù trừ lượng đất hiếm bay hơi trong quá trình nấu. Ở bước 3 công đoạn chiếm nhiều thời gian và năng lượng nhất, trong sản xuất thường dùng máy nghiền phân lực (Jet-mill) trong khâu nghiền tinh là phương pháp nghiền bằng dòng xoáy khí argon cho phép nghiền với khối lượng lớn và có thể phân loại được độ hạt bột. Ở bước 4 việc ép định hình sản phẩm có thể được thực hiện bằng máy ép thủy lực dùng khuôn ép và tốt nhất nên ép hai chiều cùng một lúc để tránh hiện tượng phân lớp. Phương pháp ép thủy đẳng tĩnh trong dầu cho phép ta đạt được mật độ khối cao do lực ép tác dụng đều trên toàn mẫu, tuy nhiên lại không thể giữ được hình dạng của sản phẩm đồng thời lại phải định hướng bột trước bằng từ trường lớn cỡ 3 Tesla trở lên. Bước 5 và bước 6 là khâu quan trọng nhất quyết định năng lượng từ của sản phẩm. Một số thủ thuật công nghệ đã được áp dụng để nâng cao mật độ khối và giảm nhiệt độ thiêu kết như phương pháp thiêu kết pha lỏng, sử dụng hiệu ứng pha tạp...

4.2.1 Nghiên cứu công nghệ chế tạo nam châm bột thiêu kết loại Nd-Fe-B

Quy trình chế tạo nam châm bằng phương pháp luyện kim bột bao gồm các bước như đã trình bày sơ lược ở trên.

Các nam châm chế tạo theo công thức: $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ bằng các kim loại sạch. Việc nấu hợp kim ban đầu được tiến hành làm 2 bước để việc tạo pha 2:14:1 xảy ra dễ dàng:

- 1- Nấu Fe và B để tạo ra hợp kim sắt – Bo (ferro-boron),
- 2- Thêm Nd vào hợp kim sắt – bo theo hợp phần. Các mẫu nam châm đã được tiến hành khảo sát từng phần.

Việc nấu hợp kim ban đầu được thực hiện trong lò hồ quang có khí Ar bảo vệ. Các kim loại đất hiếm, Fe và B có độ sạch ít nhất là 99.9% được cân theo tỷ phần công thức là $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$. Vật liệu được nấu chảy và được đảo nhiều lần nhằm tạo ra sự đồng nhất thành phần.

Sau đó, các khối hợp kim được đưa vào ủ tại nhiệt độ 1000°C trong 1 giờ ở môi trường khí Ar. Sau khi ủ, mẫu được làm lạnh nhanh trong nước. Khối hợp kim được đập nhỏ trong cối thép và lựa chọn độ hạt khoảng từ 500 - 600 μm bằng cách rây nhằm thu được sự tương đối đồng đều của hạt sau khi nghiền. Để đạt được độ hạt mong muốn, chúng tôi sử dụng máy nghiền bi với tỷ lệ khối lượng bi nghiền so với vật liệu vào khoảng 8 lần, tương ứng với tốc độ quay của cối đã được lựa chọn thích hợp trong dung môi bảo vệ. Các mẫu nam châm được chế tạo từ các bột hợp kim trong điều kiện ép ướt trong từ trường định hướng dọc theo phương ép. Mẫu được ép hai chiều để tránh hiện tượng phân lớp, từ trường định hướng được tạo ra từ cuộn dây solenoid vào khoảng 1 Tesla và được đặt liên tục trong suốt quá trình ép. Để tăng khả năng định hướng của các hạt bột vật liệu trước khi ép, từ trường định hướng được đảo chiều vài lần để lắc các hạt bột trở nên linh động hơn để dàng xoay theo chiều của từ trường định hướng. Các phôi nam châm sau khi ép được đưa vào ống xử lý nhiệt bằng thép không gỉ, được hút chân không khoảng 10^{-5} mmbar rồi cho khí Ar sạch vào với áp suất dư cao hơn áp suất khí quyển để tránh dò khí từ bên ngoài vào. Các mẫu được đưa vào lò ống có vùng nhiệt độ đồng nhất dài khoảng 20 cm, thiêu kết trong khoảng nhiệt độ từ 1000°C - 1100°C trong khoảng thời gian thích hợp tùy theo sự lựa chọn. Quá trình này nhằm tạo thành nam châm và ổn định pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Các quá trình xử lý nhiệt khác nhau tại các nhiệt độ thấp hơn được thực hiện ngay sau quá trình thiêu kết nhằm thay đổi về cấu trúc, thành phần và tỷ phần của các pha phụ tại biên hạt. Quá trình này chủ yếu làm tăng lực kháng từ của nam châm. Sau đó, các nam châm được mài và nạp từ trong từ trường tĩnh hoặc từ trường xung có độ lớn H từ 2 đến 3 Tesla.

Tính chất từ của nam châm tạo ra phụ thuộc vào rất nhiều thông số trong suốt cả quá trình công nghệ như đã liệt kê sơ lược ở trên. Để có được những kết luận cho từng bước thực hiện quy trình chế tạo nam châm, chúng tôi đã tìm cách cố định một số thông số trong các bước công nghệ để khảo sát những thông số quan tâm khác. Sau đó lại lần lượt cố định các thông số khác. Các thông số cơ bản của nam

châm như tích năng lượng cực đại $(BH)_{\max}$, lực kháng từ H_c , độ cảm từ dư B_r đã được xem xét tỉ mỉ phụ thuộc ra sao vào thời gian nghiền bột, áp suất ép mẫu, nhiệt độ và thời gian thiêu kết, quy trình xử lý nhiệt độ thấp và thời gian xử lý nhiệt độ thấp. Các bước nghiên cứu này dù sao cũng chỉ có tính chất tương đối nhưng giúp ta định hướng và lựa chọn một chế độ công nghệ thích hợp trong các điều kiện về thiết bị và khả năng công nghệ cụ thể.

Nấu hợp kim ban đầu

Nguyên liệu được sử dụng là loại sạch (đất hiếm 3N, sắt 4N và B là 99,8%), cân theo thành phần hoá học $Nd_{15}Fe_{77}B_8$ có bù trừ 2% cho đất hiếm để tránh cháy hao trong quá trình nấu. Phương pháp nấu sử dụng lò hồ quang trong môi trường khí Argon với nồi đồng được làm lạnh bằng nước chảy liên tục. Hợp kim được nấu trước hết là Fe và B để tạo thành hợp kim feroboron rồi mới nấu tiếp với Nd để dễ dàng tạo pha $Nd_2Fe_{14}B$ và tránh hiện tượng bốc bay của kim loại đất hiếm. Mẫu được đảo vài lần để nấu chảy đều và làm cho hợp kim trở nên đồng nhất. Sau khi nấu, hợp kim được ủ ở $1000^\circ C$ trong 1 giờ để đồng nhất pha rồi làm lạnh nhanh trong nước để giữ pha $Nd_2Fe_{14}B$.

Các hợp kim tạo bằng phương pháp này thể hiện tính textua rất rõ theo chiều từ đáy nồi lên bề mặt hợp kim, dễ dàng chẻ vỡ theo chiều textua. Các hợp kim tạo ra có ánh kim sáng, chỉ lớp ngoài rất mỏng mới phủ một lớp oxy hoá màu xám. Khi đập trong cối thép, khối hợp kim rất dòn và dễ vỡ.

Nghiền vật liệu

Từ khối hợp kim, dùng giấy ráp làm sạch bề ngoài khối hợp kim rồi đập nhỏ trong cối thép. Sau khi rây qua lưới cho độ hạt cỡ $500\mu m$ hoặc $600\mu m$ ta được bột vật liệu ban đầu để nghiền. Vật liệu được nghiền ướt trong dung môi bảo vệ với khối lượng bi vào khoảng 8 lần khối lượng vật liệu nghiền.

Lưu ý, vật liệu phải luôn luôn ngập trong dung môi bảo vệ nếu không bột vật liệu sẽ tự bốc cháy do phản ứng ôxy hoá rất mạnh. Việc xác định độ hạt của bột không thể thực hiện được do các hạt bột kết

tập thành từng đám do vậy ta phải xác định thông qua thời gian nghiền. Các thông số của nam châm phụ thuộc thời gian nghiền (khi các thông số của máy nghiền được cố định và khối lượng hợp kim nghiền cũng như bị nghiền cố định) đã được khảo sát trong khoảng thời gian từ 1-10 giờ. Các kết quả được liệt kê trong bảng 4.2.

Nhận thấy có một giá trị cực đại tương ứng với thời gian nghiền là 8 giờ cho cả 3 thông số của nam châm. Thời gian nghiền lâu hơn có thể làm hạt nhỏ hơn nhưng lại làm tăng lượng bột bị oxy hoá do vậy làm giảm tính chất từ của nam châm. Tuy nhiên trong quá trình tìm kiếm các giá trị thích hợp cho quy trình công nghệ, thời gian nghiền 8 giờ là quá lâu, do vậy chúng tôi chọn thời gian nghiền là 3 giờ vì ở giá trị này, tính chất từ của nam châm cũng đạt được tốt.

Bảng 4.2. Sự phụ thuộc của các thông số nam châm vào thời gian nghiền [4.1,4.2]

t(giờ)	MH_c (kOe)	B_r (kG)	BH_{max} (MGoe)
1	3	8	7
2	6	9.5	18
3	7	9.5	21
4	7.5	8.5	19
8	9.5	10.5	22
10	8	9	17

Quy trình ép mẫu

Mẫu được ép bằng máy ép thủy lực Caver của Mỹ có chế độ tự động ép theo chương trình. Khuôn ép có áo khuôn bằng vật liệu không từ tính, còn chày trên và chày dưới bằng vật liệu thép cứng dẫn từ đề từ trường đặt vào chày dọc theo chày ép qua lớp bột vật liệu. Bột vật liệu trong dung môi được nhồi vào khuôn ép (ép ướt), từ trường đặt vào được đảo chiều vài lần để tăng khả năng định hướng của các hạt bột rồi mới thực hiện quá trình ép hai chiều (từ trên xuống và từ dưới lên). Sau khi chọn một quy trình cố định với thời gian nghiền là 3 giờ, nhiệt độ thiêu kết là 1080°C trong 1 giờ. Các thông số từ cứng của nam

châm phụ thuộc vào áp suất ép mẫu đã được khảo sát trong khoảng từ 1 đến 6 Tấn/cm². Kết quả sự phụ thuộc của giá trị tích năng lượng cực đại $(BH)_{\max}$ vào áp suất ép mẫu được đưa ra trong bảng 4.3 .

Nhận thấy, với các giá trị áp suất $P = 2 \div 3$ Tấn/cm² cho ta kết quả tốt nhất. Ở áp suất thấp khối vật liệu chưa đạt được mật độ cao, còn ở các áp suất ép cao hơn, lực ép lớn làm sai lệch độ định hướng theo từ trường dọc theo phương ép và tất yếu làm giảm tính chất từ cứng của nam châm.

Bảng 4.3. Sự phụ thuộc của $(BH)_{\max}$ vào áp suất ép mẫu [4.1,4.2]

$P(\text{Tấn/cm}^2)$	$(BH)_{\max} (\text{MGOe})$
1	10
2	18
3	17.5
4	15
5	11
6	9

Các khối bột nam châm sau khi ép xong, được đưa vào ống xử lý nhiệt có kết cấu đặc biệt bằng thép không rỉ cho phép hút chân không đạt tới 10^{-6} bar và có lối để cho khí Argon vào sau khi đã đạt chân không cần thiết. Thông thường chỉ cần áp suất khí Ar lớn hơn áp suất khí quyển để tránh dò rỉ khí từ bên ngoài vào là được. Lò nung dạng ống có chương trình khống chế nhiệt độ với nhiệt độ cực đại là 1200°C có độ đồng nhất nhiệt độ tại tâm lò khoảng 20 cm với sai số nhiệt độ là $\pm 2^\circ\text{C}$. Mẫu trong ống xử lý nhiệt sau khi kết thúc quá trình nung, được làm nguội theo các cách khác nhau: nguội theo lò, nguội trong không khí và nguội nhanh trong nước.

Quy trình xử lý nhiệt

Sau khi ép xong, các phôi nam châm phải thiêu kết để tạo thành nam châm và xử lý nhiệt để điều chỉnh vi cấu trúc trong nam châm nhằm đạt được các tính chất như mong muốn. Để nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt, một quy trình công nghệ với thời gian

nghiền là 3 giờ, áp suất ép là 3 Tấn/cm² đã được lựa chọn làm quy trình chung cho một loạt nam châm. Các khảo sát về ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết, thời gian thiêu kết được liệt kê trong bảng 4.4 dưới đây.

Bảng 4.4. Sự phụ thuộc các thông số từ cứng vào nhiệt độ thiêu kết (T_{TK}^0) và thời gian thiêu kết (t_{TK}) [4.1,4.2]

$T_{TK} (^{\circ}\text{C})/t_{TK} (\text{phút})$	$B_r (\text{KG})$	$MH_c (\text{kOe})$	$(BH)_{\max} (\text{MGoe})$
1060/60	10.5	8.0	19
1080/60	9.5	7.6	19.5
1080/45	9.0	7.0	18
1080/30	8.0	6.0	15
1100/60	10.5	9.0	23

Bảng 4.5. Sự phụ thuộc các thông số từ cứng vào nhiệt độ xử lý nhiệt (T_{xL}) và thời gian xử lý nhiệt (t_{xL}) [4.1,4.2]

$T_{xL} / t_{xL} (^{\circ}\text{C}/\text{phút})$	$B_r (\text{kG})$	$MH_c (\text{kOe})$	$(BH)_{\max} (\text{MGoe})$
1080/60	9.5	7.6	19.5
450/60	9.5	8.0	19.0
650/60	10	9.0	21.0
800/60	9.0	7.5	7.5
900/60	9.0	6.5	6.5

Nhận thấy, các giá trị nhiệt độ thiêu kết cao cho ta các thông số từ cứng tốt nhất là do mật độ vật liệu nam châm tăng, thời gian dài 60 phút chính là thời gian thích hợp làm cho phản ứng pha rắn xảy ra hoàn toàn. Tuy nhiên với thời gian 45 phút và 30 phút vẫn cho ta các nam châm tương đối tốt cho thấy phản ứng pha rắn ở đây cũng đã xảy ra hoàn toàn nhưng có thể với mật độ vật liệu thấp hơn.

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ xử lý nhiệt, nhiệt độ thiêu kết 1080^oC trong thời gian 60 phút đã được chọn. Các kết quả được đưa ra trong bảng 4.5.

Nhận thấy rằng, nhiệt độ xử lý nhiệt không làm thay đổi quá lớn đến các giá trị thông số từ cứng tuy nhiên ở nhiệt độ cao, giá trị lực kháng từ H_c thấp đi nhiều có thể là do các hạt trong nam châm lớn lên hoặc các biên hạt dày lên làm giảm khả năng ngăn cản quá trình dịch chuyển vách đô men của các hạt trong nam châm.

Chế tạo các nam châm từ nguyên liệu sạch

Dựa trên một hệ thống khảo sát các bước trong quy trình công nghệ chế tạo nam châm, trên cơ sở nguyên liệu sạch, một số lần chế tạo nam châm đã được thực hiện, các kết quả đã được liệt kê trong bảng 4.6.

Bảng 4.6. Kết quả một số loạt nam châm Nd-Fe-B [4.1, 4.2]

Mẫu	$\rho_{\text{mẫu}}$ (g/cm ³)	$T(^{\circ}\text{C})/t$ (phút)	B_r (kG)	MH_c (kOe)	BH_c (kOe)	$(BH)_{\text{max}}$ (MGOe)
T ₁₁	7.07	1085/60	12	7.49	6.14	27
		650/60	12	9.8	8.4	33
T ₂₁	7.25	1085/60	11	5.6	4.9	21
		650/60	11	7.8	7.0	27
		450/30	11.7	7.5	7.2	29.5
T ₃₁	7.18	1085/60	12.2	4.4	3.9	16
		650/60	12.3	6.6	6.0	27
T ₄₁	7.15	1085/60	12.3	7.4	7.0	30
		650/60				

Hệ xác định khối lượng riêng của mẫu được trình bày ở hình 4.7. Khối lượng riêng của các nam châm được xác định bằng phương pháp cân mẫu trong không khí $M_{\text{mẫu}}(\text{khí})$ và cân trong chất lỏng $M_{\text{mẫu}}(\text{lòng})$, theo công thức sau:

$$\rho_{\text{mẫu}} = M_{\text{mẫu}}(\text{khí}) \cdot \rho(\text{lòng}) / M_{\text{mẫu}}(\text{khí}) - M_{\text{mẫu}}(\text{lòng})$$

Chất lỏng ở đây là dầu và phải được xác định bằng thực nghiệm rồi tính theo công thức sau:

$$\rho_{\text{chất lỏng}} = \rho_{\text{mẫu đồng}} (M_{\text{đồng, k khí}} - M_{\text{đồng, lòng}}) / M_{\text{đồng, k khí}}$$

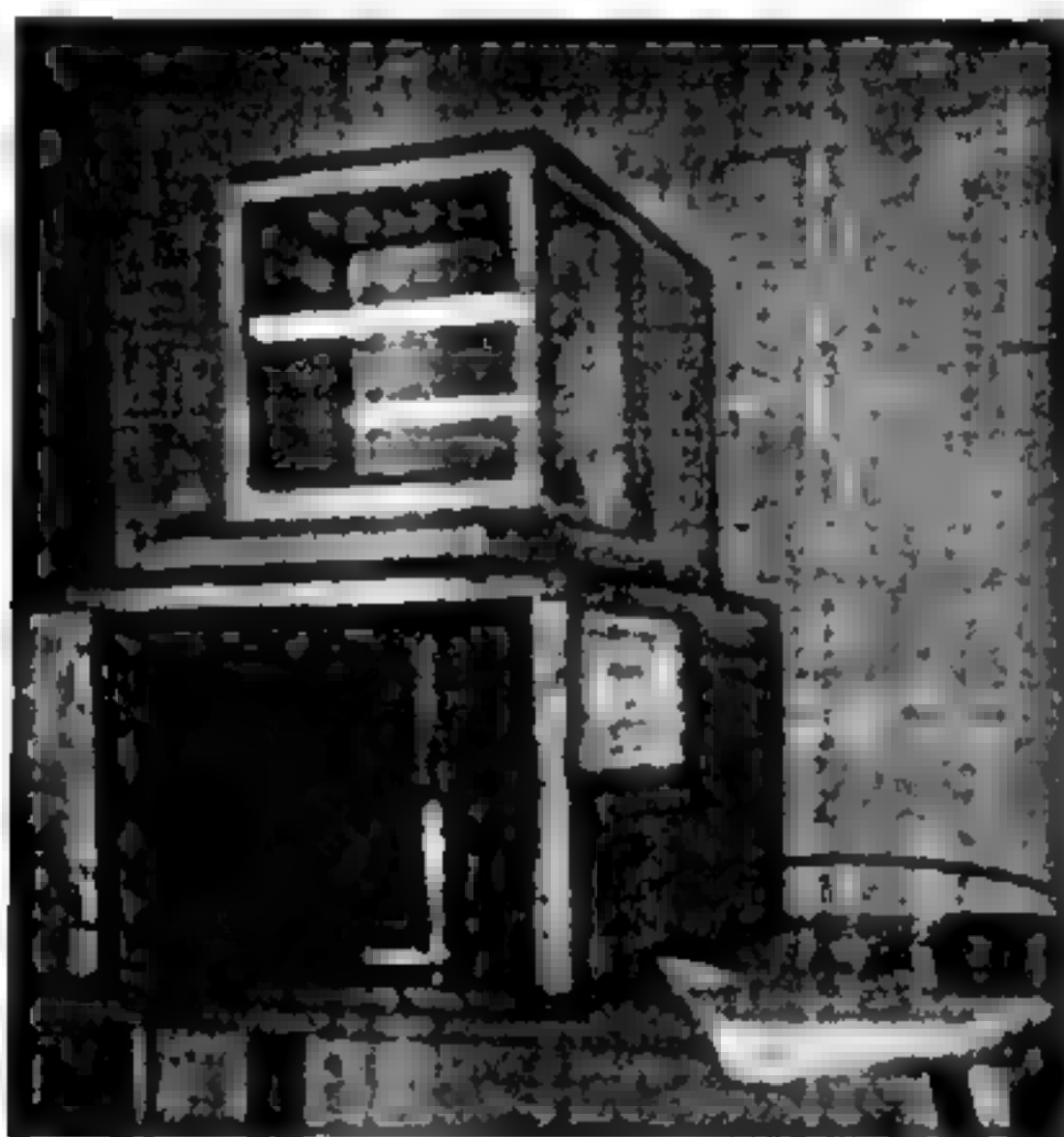
Để xác định khối lượng riêng (ρ) của đồng ta chọn mẫu đồng có dạng hình trụ, đường kính d , chiều cao h , khi đó ta có:

$$\rho_{\text{mẫu đồng}} = M_{\text{đồng, không}} / V_{\text{đồng}} = M_{\text{đồng, không}} / S(\text{diện tích}) \cdot h (\text{chiều cao})$$

$$\rho_{\text{mẫu đồng}} = 4 M_{\text{đồng}} / \pi d^2 \cdot h \quad (d \text{ là đường kính mẫu đồng})$$

Lưu ý: Để tăng độ chính xác của phép đo, mẫu phải được cân bằng nhiệt với dầu trước khi cân.

Nhận thấy, từ kết quả của bảng 4.5 quy trình công nghệ thích hợp với thời gian nghiền 3 giờ, áp suất ép 3 Tấn/cm² và nhiệt độ thiêu kết 1085°C trong thời gian 60 phút cùng nhiệt độ xử lý nhiệt lần 1 là 650°C trong 60 phút cho ta các nam châm tương đối ổn định với tích năng lượng cực đại đạt giá trị trong khoảng 30 MGOe. Giá trị này đã đạt được kết quả của các nam châm thông thường đang bán trên thị trường thế giới (giá trị nam châm loại Nd-Fe-B mà chúng tôi đã đạt được cao nhất cho đến nay là nam châm thiêu kết áp dụng công nghệ hấp thụ hydro HD [4.3])



Hình 4.7. Hệ xác định khối lượng riêng của mẫu

4.2.2 Nam châm thiêu kết loại Nd₁₅Fe_{78-x}Co_xB₇ và NdFeCoAlB

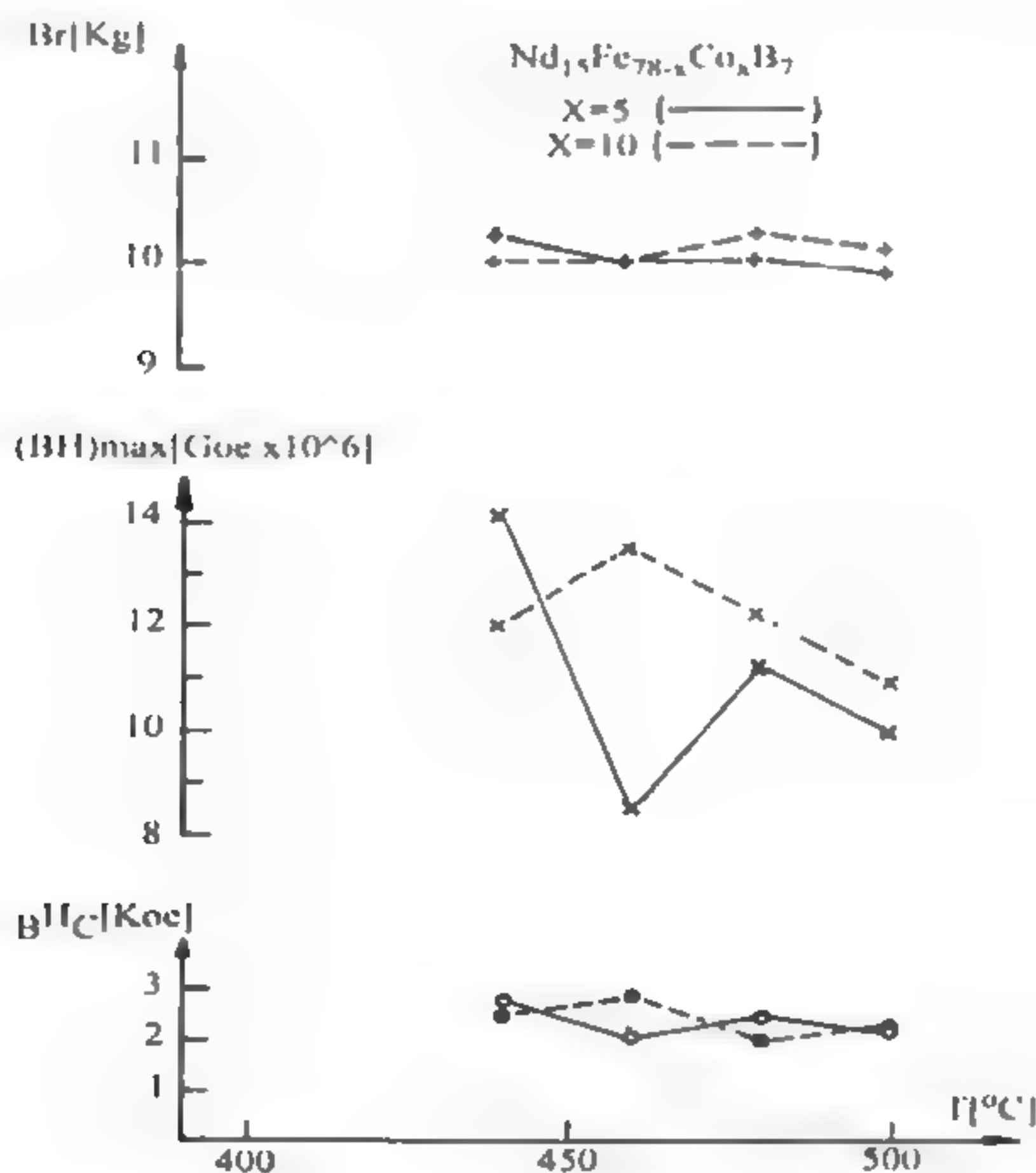
Việc đưa thêm một lượng nhỏ Co thay cho Fe không những làm tăng đáng kể nhiệt độ Curie mà còn làm tăng khả năng chống ôxy hoá của nam châm loại Nd-Fe-B.

Các bước khảo sát như ở phần nam châm Nd-Fe-B cũng được áp dụng ở đây. Với hợp phần $\text{Nd}_{15}(\text{Fe Co})_{77}\text{B}_8$ chúng tôi chưa thành công trong việc tạo ra nam châm năng lượng cao (mới đạt 10 MGOe). Các nam châm chứa Co theo hợp phần nghèo B hơn như $\text{Nd}_{15}(\text{Fe Co})_{78}\text{B}_7$ (với Co = 5% và 10%) lại cho kết quả tốt hơn. Sự phụ thuộc vào áp suất ép cũng được khảo sát sơ bộ cho thấy không có sai khác với kết quả thu được trong phần nam châm Nd-Fe-B. Nhận thấy nhiệt độ thiêu kết thích hợp của hệ chứa Co cao hơn hệ không có Co và thời gian thiêu kết lại tăng gấp đôi. Sự phụ thuộc của các thông số nam châm $(BH)_{\max}$, BH_c , B_r vào nhiệt độ xử lý lần thứ hai được đưa ra trong hình 4.8. Nhận thấy rằng, khi nồng độ Co thay đổi từ 5% đến 10%, lực kháng từ BH_c và cảm ứng từ dư (B_r) thay đổi không nhiều, trong khi đó năng lượng từ $(BH)_{\max}$ lại tăng đáng kể. Việc đưa Co vào làm tăng đáng kể nhiệt độ Curie (với 10% Co, T_c tăng 110K), trong khi đó lực kháng từ BH_c giảm từ 7kOe (trong $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$) xuống còn 3kOe (trong $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{73}\text{Co}_5\text{B}_7$). Những cố gắng chỉ cho được nam châm với năng lượng từ $(BH)_{\max} \approx 14$ MGOe với $B_r \geq 10\text{kG}$ và $BH_c = 3\text{kOe}$, còn kém xa so với nam châm $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{67}\text{Co}_{10}\text{B}_8$ có các thông số: $BH_c = 5,2\text{kOe}$; $B_r = 12,0\text{kG}$; $(BH)_{\max} = 33$ MGOe [4.1].

Để khắc phục nhược điểm trên, làm tăng BH_c , Các hợp phần nam châm được đưa thêm một lượng nhỏ nhôm. Nhôm thêm vào làm giảm nhanh nhiệt độ Curie (xem chương 2 về hệ $\text{R}_2\text{Fe}_{14-x}\text{Al}_x\text{B}$), trường dị hướng giảm, trong khi đó lực kháng từ tăng. Thành phần thích hợp trong hệ Nd-FeCoAl-B để có nam châm có chất lượng cao là nồng độ nhôm vào cỡ 1%. Với thành phần này, nhiệt độ Curie không quá thấp, trường dị hướng giảm không nhiều mà lực kháng từ lại tăng. Mặt khác, nhôm thay vào làm giảm nhiệt độ tái định hướng spin của hệ, làm cho khả năng sử dụng các nam châm loại này tại nhiệt độ thấp được mở rộng.

Các nam châm với hợp phần $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{62,5}\text{Co}_{16}\text{Al}_1\text{B}_5,5$ đã được lựa chọn. Như đã lưu ý ở trên, đối với hệ chứa Co để tạo được nam châm có chất lượng, chúng tôi phải chọn hợp phần nghèo B ($B \leq 7$). Để tránh việc giảm mạnh T_c do ảnh hưởng của nhôm, việc đưa nồng độ

Có cao là cần thiết. Chất lượng nam châm với hợp phần chứa nhôm lại phụ thuộc rất mạnh vào áp suất ép mẫu. Kết quả tốt nhất mà chúng tôi nhận được là giá trị $(BH)_{\max} = 10 \text{ MGOe}$ tương ứng với áp suất ép mẫu là 2 tấn/cm^2 .



Hình 4.8. Sự phụ thuộc nhiệt độ xử lý lần hai của các thông số nam châm [4.1,4.2]

Với các mẫu chứa nhôm, quy trình xử lý nhiệt độ thấp phức tạp hơn hai loại trên, phải cần 3 giai đoạn sau:

- 1- Thiêu kết ($T_{\text{Tk}} = 1100^{\circ}\text{C}$),
- 2- Xử lý nhiệt độ thấp lần 1: $T_1 = 600^{\circ}\text{C}$,
- 3- Xử lý nhiệt độ thấp lần 2: $T_2 = 400^{\circ}\text{C}$.

Các kết quả nghiên cứu, chế tạo các nam châm với lượng nhỏ Co và Al thêm vào mới chỉ là bước đầu. Cần phải nghiên cứu tiếp mới có thể hy vọng tìm được một quy trình thích hợp.

4.2.3 Nam châm siêu kết loại (NdPrCe)FeB (Didym-Fe-B)[4.1]

Việc chế tạo các nam châm từ hỗn hợp các kim loại đất hiếm có khả năng thực hiện hơn ở Việt nam. Các nghiên cứu về MM đưa ra trong chương 2 cũng là nhằm giải quyết vấn đề này. Các kết quả cho thấy MM là một hệ đất hiếm phức tạp làm giảm đáng kể nhiệt độ Curie, trường dị hướng ... đặc biệt với La, khó tạo pha 2:14:1. Trên thực tế, trong quá trình tách chiết đất hiếm, Nd và Pr có các thuộc tính hoá học giống nhau, khó phân chia thành hai nguyên tố riêng rẽ. Hơn nữa, Pha $\text{Pr}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ lại có các tính chất từ khá giống pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ và các nam châm loại Pr-Fe-B đã được chế tạo với $(BH)_{\max} = 37 \text{ MGOe}$ [4.4]. Các nghiên cứu về hệ $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cho ta thấy khả năng chế tạo các nam châm trên cơ sở hệ hợp kim hỗn hợp này hoàn toàn là hiện thực. Mặt khác, với góc độ kinh tế, việc tạo các nam châm từ Didym (Nd-Pr) là rất có ý nghĩa.

Trong quá trình tách chiết đất hiếm, tùy theo trình độ công nghệ và thành phần quặng mà tỉ lệ giữa Nd và Pr có khác nhau, Ce không tách ra hết còn lẫn vào với hàm lượng từ 5% ÷ 40%. Các hỗn hợp như vậy đều được gọi là DiDym, 5Ce – DiDym và 40% - DiDym. Hiện nay việc chế tạo DiDym trên cơ sở ôxyt đất hiếm Việt Nam đang được tiến hành ở một số cơ sở nghiên cứu hoá học và luyện kim màu. Trên thế giới, Didym cũng có giá thành rẻ hơn Nd, Pr riêng rẽ. Khả năng tạo được các nam châm từ Didym với chất lượng tương tự loại Nd-Fe-B đã được công bố [4.5].

Trên cơ sở thực tế đó, nam châm với hợp phần (Nd-Pr-Ce)-Fe-B đã được nghiên cứu, chế tạo từ các vật liệu sạch [4.1]. Các nam châm Didym được chế tạo theo hợp phần tính theo trọng lượng là: Fe – 33.5% (5Ce-DiDym)-1%B

Với thành phần cụ thể của (5Ce-DiDym) là Nd (80% trọng lượng), Pr (15% trọng lượng) và Ce (5% trọng lượng).

Các mẫu được chế tạo theo quy trình chung đã nêu ở đầu phần này. Các thông số về áp suất ép, thời gian nghiền đã được khảo sát sơ bộ và lựa chọn khoảng thích hợp để nghiên cứu chi tiết hơn. Sử dụng

phương pháp ép ngang với từ trường định hướng là 1 Tesla và áp suất ép là 1 tấn/cm², chúng tôi đã thu được một số kết quả cụ thể đưa ra dưới đây. Các kết quả khảo sát về nhiệt độ thiêu kết và thời gian nghiền được đưa ra trong bảng 4.7.

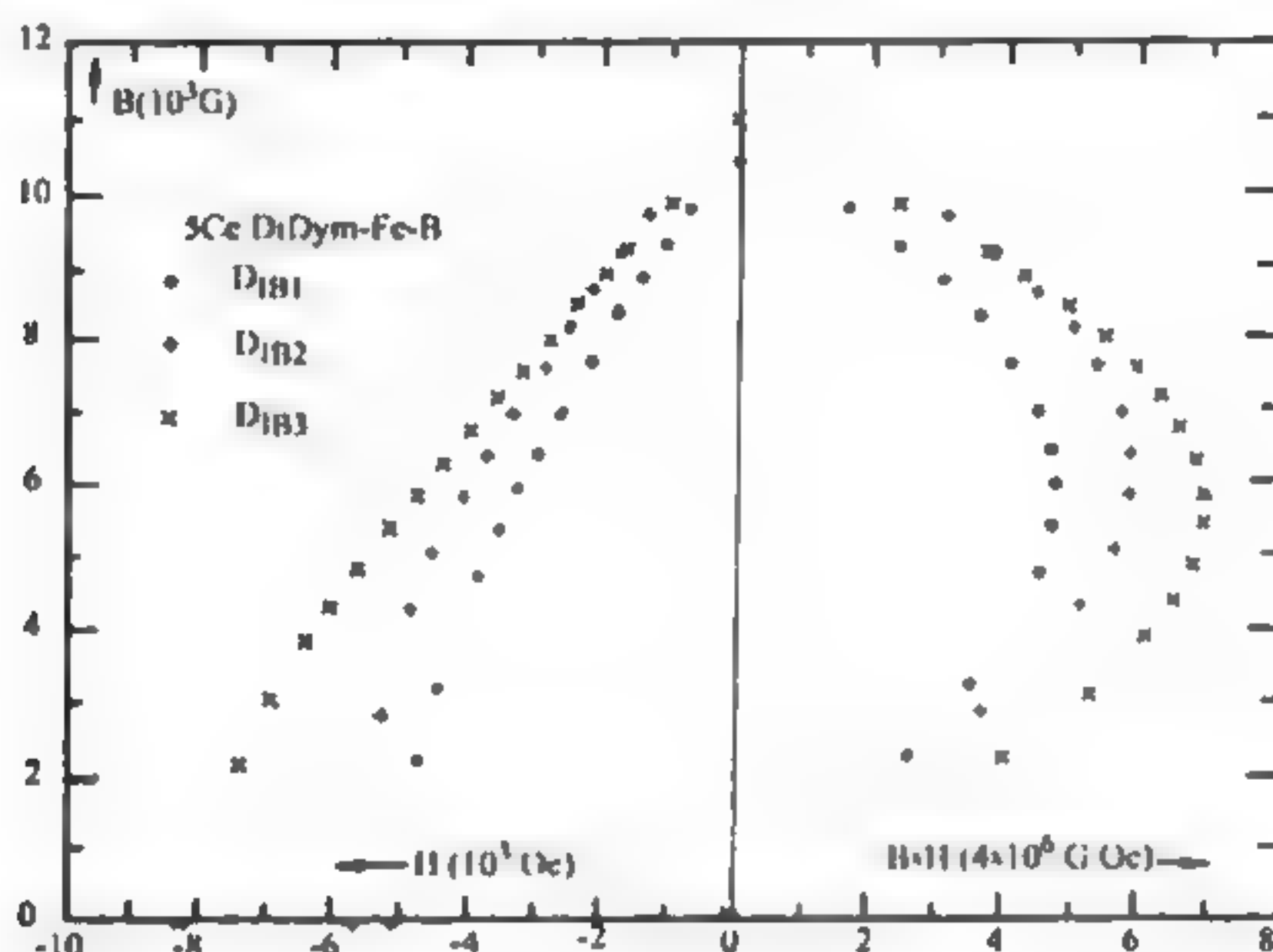
Bảng 4.7. Các thông số nam châm phụ thuộc nhiệt độ thiêu kết (T_{IK}) và thời gian nghiền (t_n) [4.1,4.2]

Mẫu	T_{IK} [°C]	Độ hạt ban đầu	t_n [giờ]	B_r [kG]	BH_c [kOe]	$(BH)_{max}$ [MGOe]
D _{1a}	1080	630 μ m	2	10.02	4.6	14.3
D _{1b}	1080	630 μ m	2.5	10.84	4.9	16.9
D _{2a}	1060	630 μ m	2	8.90	4.7	12.4
D _{2b}	1060	630 μ m	2.5	10.40	5.0	16.2

Nhận thấy trong cả hai nhiệt độ thiêu kết, thời gian nghiền 2,5 giờ cho kết quả tốt hơn với tất cả các thông số. Trên cơ sở kết quả này, một chế độ cố định với áp suất ép 1 tấn/cm², độ hạt trước khi nghiền là 630 μ m và thời gian nghiền là 2,5 giờ đã được chọn để khảo sát ảnh hưởng của quy trình xử lý nhiệt độ thấp lên các tính chất của nam châm. Các kết quả cụ thể được đưa ra trong bảng 4.8 và hình 4.9 cho ta thấy ảnh hưởng rõ rệt của nhiệt độ xử lý nhiệt độ thấp (lưu ý ở đây thời gian thiêu kết t_1 và thời gian xử lý nhiệt độ thấp t_2 được giữ như nhau trong tất cả các mẫu nghiền cứu).

Từ các kết quả đưa ra trong bảng 4.7 có thể thấy rằng với loại nam châm Didym việc hạ thấp nhiệt độ thiêu kết và nhiệt độ xử lý nhiệt độ thấp cho kết quả tốt hơn. So sánh với loại Nd-Fe-B, nhiệt độ thiêu kết thích hợp của loại nam châm Didym thấp hơn rõ rệt. Điều nhận xét trên có thể là do 5% Ce có trong thành phần DiDym đã làm hạ thấp nhiệt độ nóng chảy của cả hợp kim (Ce có nhiệt độ nóng chảy là 798°C, thấp hơn Nd và Pr là 1010°C và 931°C tương ứng). Chính điều này làm tăng mật độ của nam châm ngay cả khi ép mẫu với áp

suất nhỏ 1 tấn/cm^2 , đồng thời pha lỏng này làm mất đi các lớp bị biến dạng ở bề mặt các hạt trong quá trình nghiền, kết quả là lực kháng từ tăng lên.



Hình 4.9. Ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt lên các thông số của nam châm [4.1,4.2]

Các thông số của nam châm cũng rất nhạy với thời gian t_1 và t_2 nêu ở trên. Các khảo sát ảnh hưởng của thời gian xử lý nhiệt độ thấp và nhiệt độ thiêu kết đã được thực hiện. Kết quả về sự phụ thuộc của các tính chất nam châm loại Dydym được đưa ra trong hình 4.10 cho thấy các thông số của nam châm giảm theo chiều tăng của thời gian t_2 .

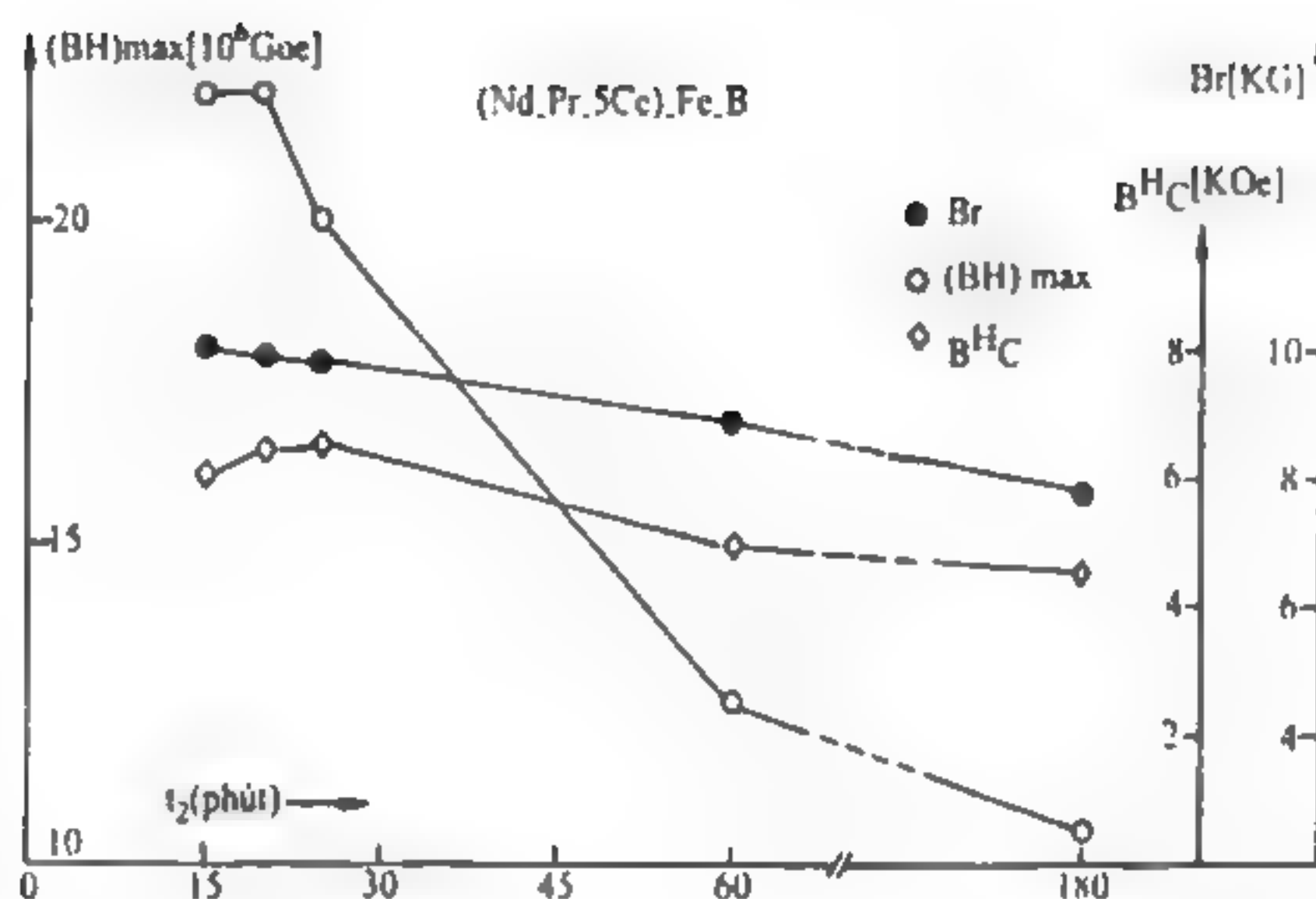
Như đã biết, biên hạt đóng vai trò rất quan trọng trong việc hình thành lực kháng từ cao trong vật liệu nam châm loại 2:14:1. Quá trình xử lý nhiệt độ thấp đóng vai trò điều chỉnh thành phần pha biên hạt, độ dày của biên hạt. Thời gian xử lý nhiệt kéo dài có thể làm tăng quá nhiều độ dày của biên hạt, làm tăng tổng số pha biên hạt trên toàn thể vật liệu (pha biên hạt thường là pha không từ tính, dị hướng từ thấp) làm giảm dị hướng từ và mô men từ của nam châm, dẫn đến làm giảm các thông số nam châm. Các nam châm đất hiếm có hai cơ chế lực kháng từ: hãm mầm đảo từ và hãm dịch chuyển vách đô men. Tùy thuộc vào công nghệ và thành phần nam châm mà cơ chế nào sẽ chiếm ưu thế.

**Bảng 4.8. Ảnh hưởng quy trình xử lý nhiệt lên
các thông số nam châm [4.1,4.2,4.6]**

Mẫu	$T_{TK} [^{\circ}C]$	$T_{xử lý} [^{\circ}C]$		BH_c [kOe]	B_r [kG]	$(BH)_{max}$ [MGOe]
		Lần 1	Lần 2			
D _{1A}	1060/t ₁	-	-	5.0	10.4	16.2
	1060/t ₁	900/t ₂	-	6.0	9.6	22.0
	1060/t ₁	900/t ₂	550/t ₂	7.1	10.9	21.9
D _{1A}	1060/t ₁	-	-	5.0	10.3	19.0
	1060/t ₁	800/t ₂	-	5.5	11.35	23.2
	1060/t ₁	800/t ₂	550/t ₂	8.23	10.86	27.83
D _{2A}	1080/t ₁	-	-	4.9	10.8	16.9
	1080/t ₁	800/t ₂	-	5.5	11.54	24.5
	1080/t ₁	800/t ₂	550/t ₂	6.85	11.11	22.0
D _{2B}	1080/t ₁	-	-	5.2	10.63	20.8
	1080/t ₁	900/t ₂	-	5.3	10.76	22.2
	1080/t ₁	900/t ₂	550/t ₂	6.63	11.04	23.1

Một số kết quả khảo sát đường cong từ hoá ban đầu của mẫu nam châm sau khi chế tạo ra chưa nạp từ và sự thay đổi của các thông số từ theo từ trường nạp đưa ra trong hình 4.11. Nhận thấy rằng với nam châm DiDym-Fe-B (hay với cả các nam châm loại Nd-Fe-B) chế tạo được, có lực kháng từ tuân theo cơ chế mầm đảo từ là chính do:

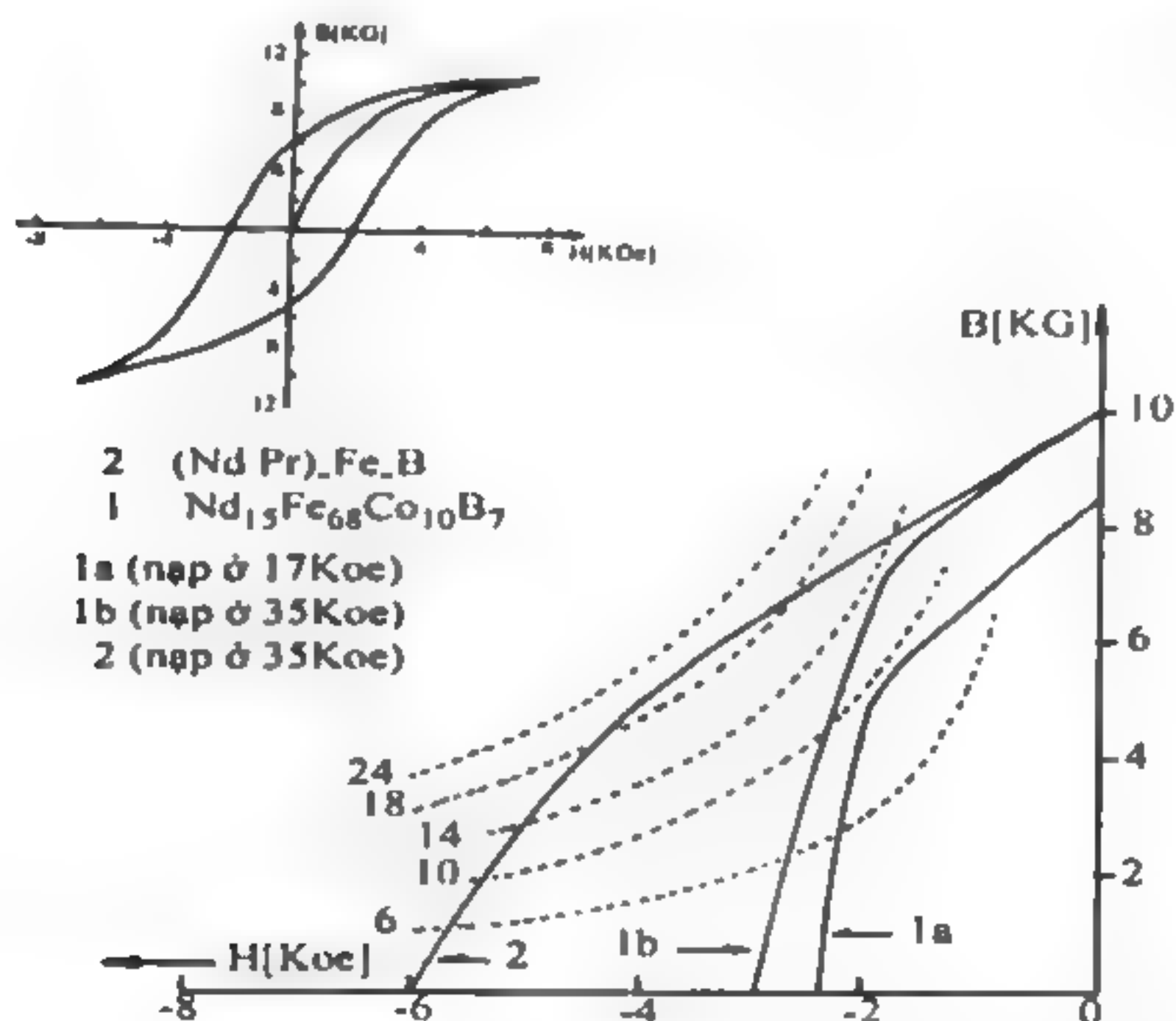
- 1- Đường cong từ hoá ban đầu nhanh chóng đạt gần đến bão hoà ngay trong từ trường từ hoá còn thấp (vài kOe, hình 4.11).
- 2- Năng lượng từ $(BH)_{max}$, tăng theo chiều tăng của từ trường nạp (hình 4.11).



Hình 4.10. Ảnh hưởng của thời gian xử lý nhiệt lần thứ hai (t_2) lên các thông số của nam châm [4.1, 4.2, 4.6]

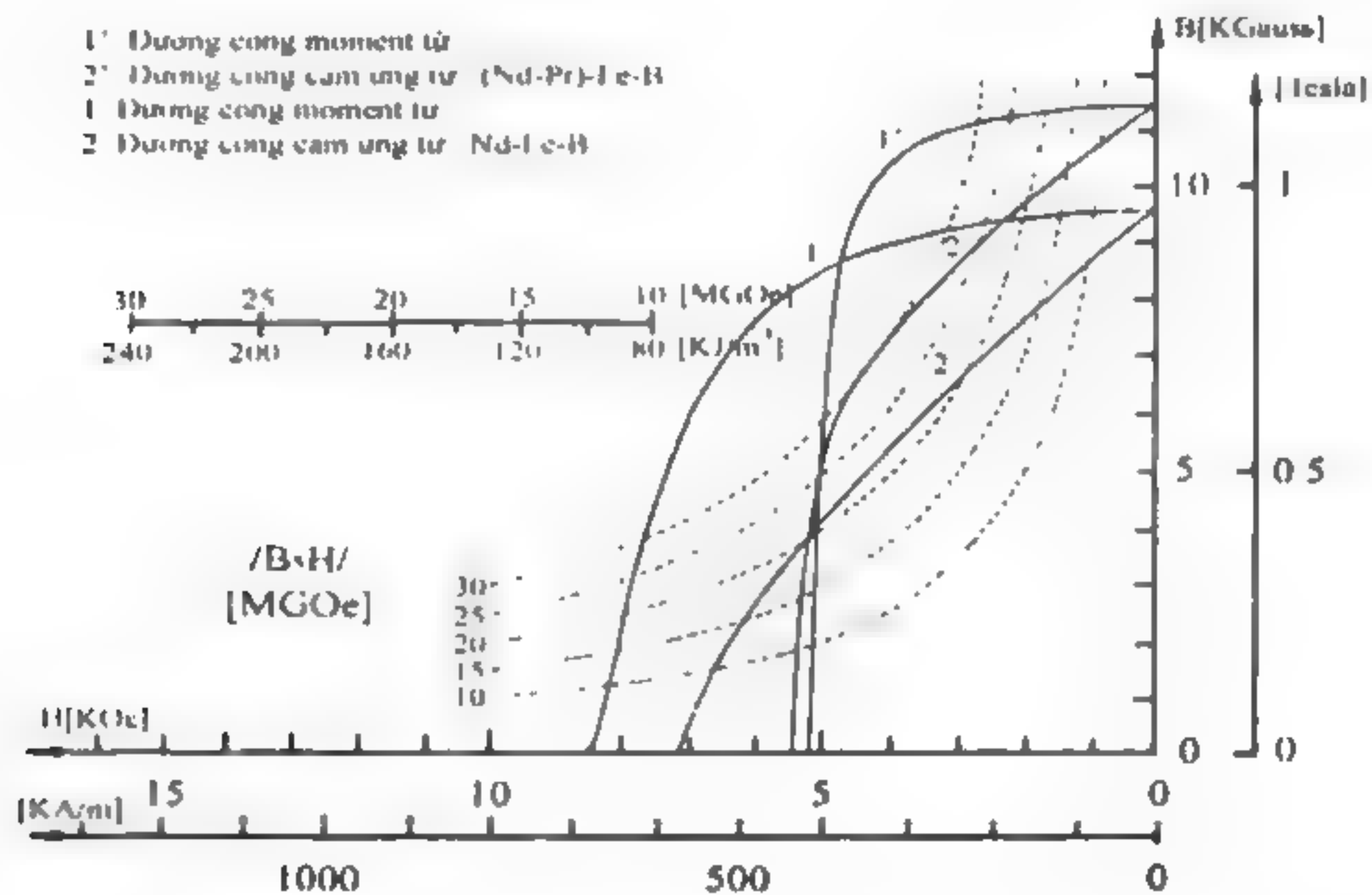
Quy trình công nghệ thích hợp và ổn định đã được tìm ra trong điều kiện công nghệ cụ thể của chúng tôi cho phép đạt được các thông số đặc trưng của nam châm loại 5Ce-DiDym-Fe-B là :

$$B_r = 10 \div 11 \text{ kG} ; \quad BH_c = 7 \div 8 \text{ kOe} ; \quad (BH)_{max} = 28 \div 30.5 \text{ MGOe}$$



Hình 4.11. Đường cong khử từ của nam châm loại Nd-Fe-B [4.1, 4.2, 4.6]

Đường cong khử từ của hai loại nam châm DiDym và Nd-Fe-B được đưa ra trong hình 4.12. Chúng tôi cũng đã thành công trong việc tiến hành chế tạo loại nam châm DiDym-Fe-B (sử dụng DiDym Trung Quốc) chỉ cần một chế độ xử lý nhiệt [4.1].



Hình 4.12. Đường cong khử từ của nam châm loại Nd-Fe-B và (NdPr)FeB [4.1, 4.2, 4.6]

4.2.4 Nam châm siêu kết dính vật liệu đất hiếm công nghiệp [4.1, 4.2, 4.6]

Các nghiên cứu ở phần trên được thực hiện trên cơ sở DiDym nhân tạo (tạo ra từ các kim loại sạch 99.9%). Tiếp tục nghiên cứu chế tạo nam châm đất hiếm trên cơ sở nguyên liệu công nghiệp nhằm tạo cơ sở cho việc sản xuất loại nam châm này là hết sức cần thiết.

Các nghiên cứu đã được thực hiện trên 3 loại nguyên liệu: (nguyên liệu Việt Nam do viện kim loại màu chế tạo):

- 1- DiDym chứa 5% La (kí hiệu là V5),
- 2- DiDym chứa 20% La (kí hiệu là V20),
- 3- DiDym công nghiệp của Trung Quốc.

Nguyên liệu Việt Nam:

Các phân tích hoá học cho thấy thành phần V20 như sau:

Nd	La	Pr	Ce	Sm	Fe
48.1%	19.3%	17.2%	8.7%	1%	5.7%

So sánh với thành phần DiDym được nghiên cứu trong phần trên, thành phần của V20 sai lệch quá nhiều. Đặc biệt có 2 nguyên tố có hại là Sm (tuy nhiên do hàm lượng nhỏ có thể chấp nhận được) và La (chiếm tới 20% trọng lượng đất hiếm trong V20).

Các mẫu nghiên cứu được chế tạo theo công thức : $R_xFe_yB_z$ với :

X thay đổi từ 24 - 38

Y thay đổi từ 60 - 65

Z thay đổi từ 1 ÷ 2,5, tính theo phần trăm trọng lượng.

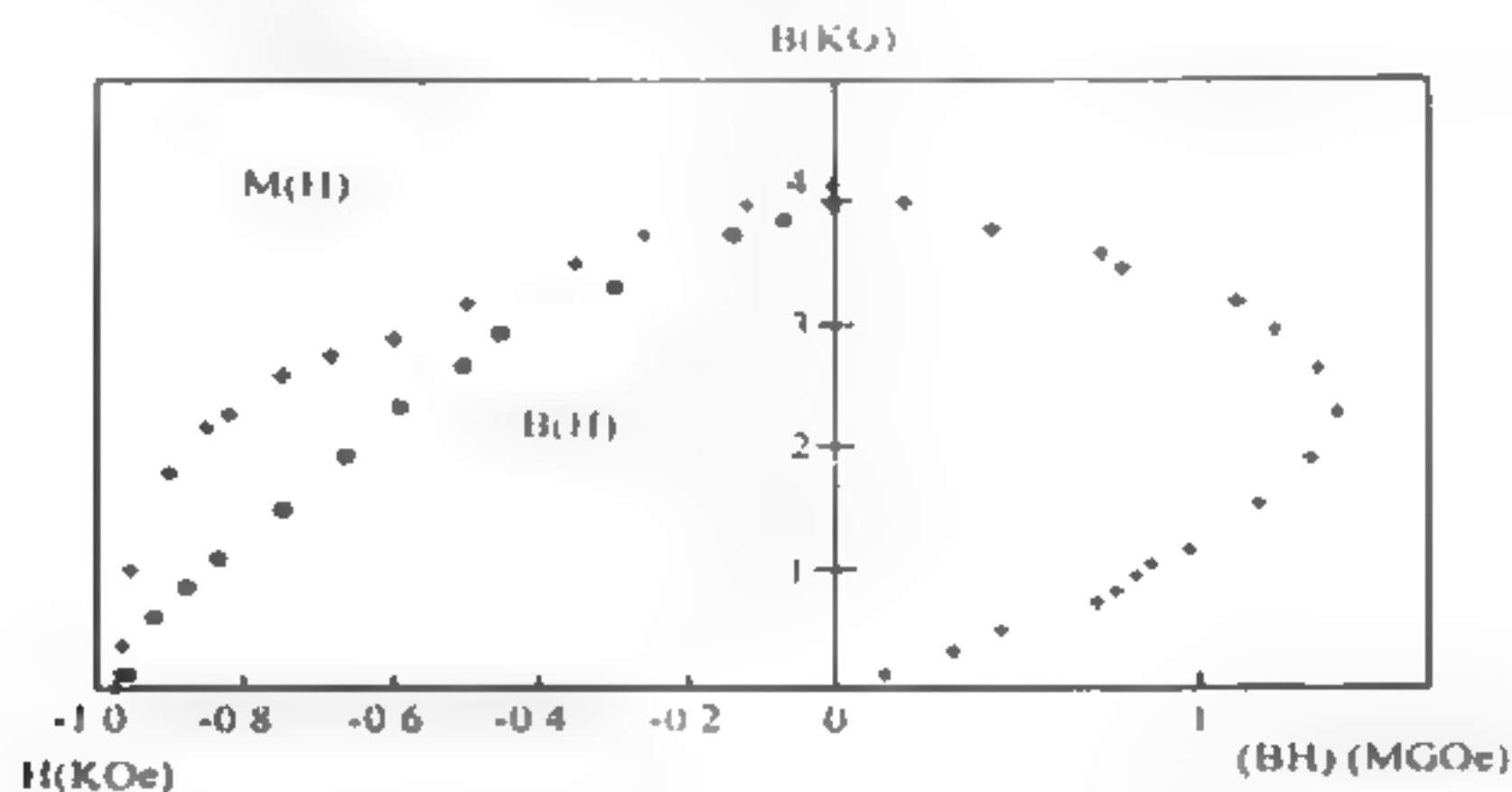
Trong đó R là V₅ hoặc V20, Fe có độ sạch 99.9%, B có độ sạch 99.8%. Các mẫu được chế tạo theo quy trình công nghệ bột thiêu kết đã nêu ở đầu phần này. Các nghiên cứu về thời gian nghiền đã được thực hiện cho thấy thời gian nghiền là 35 phút cho kết quả tốt hơn cả. Áp suất ép mẫu được khảo sát trong khoảng từ 1- 4 tấn/cm² cho thấy áp suất ép thích hợp là 2 tấn/cm² (cao hơn đối với chế độ ép trong phần trên).

Với thời gian nghiền 35 phút và áp suất ép mẫu (2 tấn/cm²). Một số kết quả khảo sát nhiệt độ thiêu kết, thời gian thiêu kết, ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý nhiệt lên các thông số nam châm được liệt kê trong bảng 4.9.

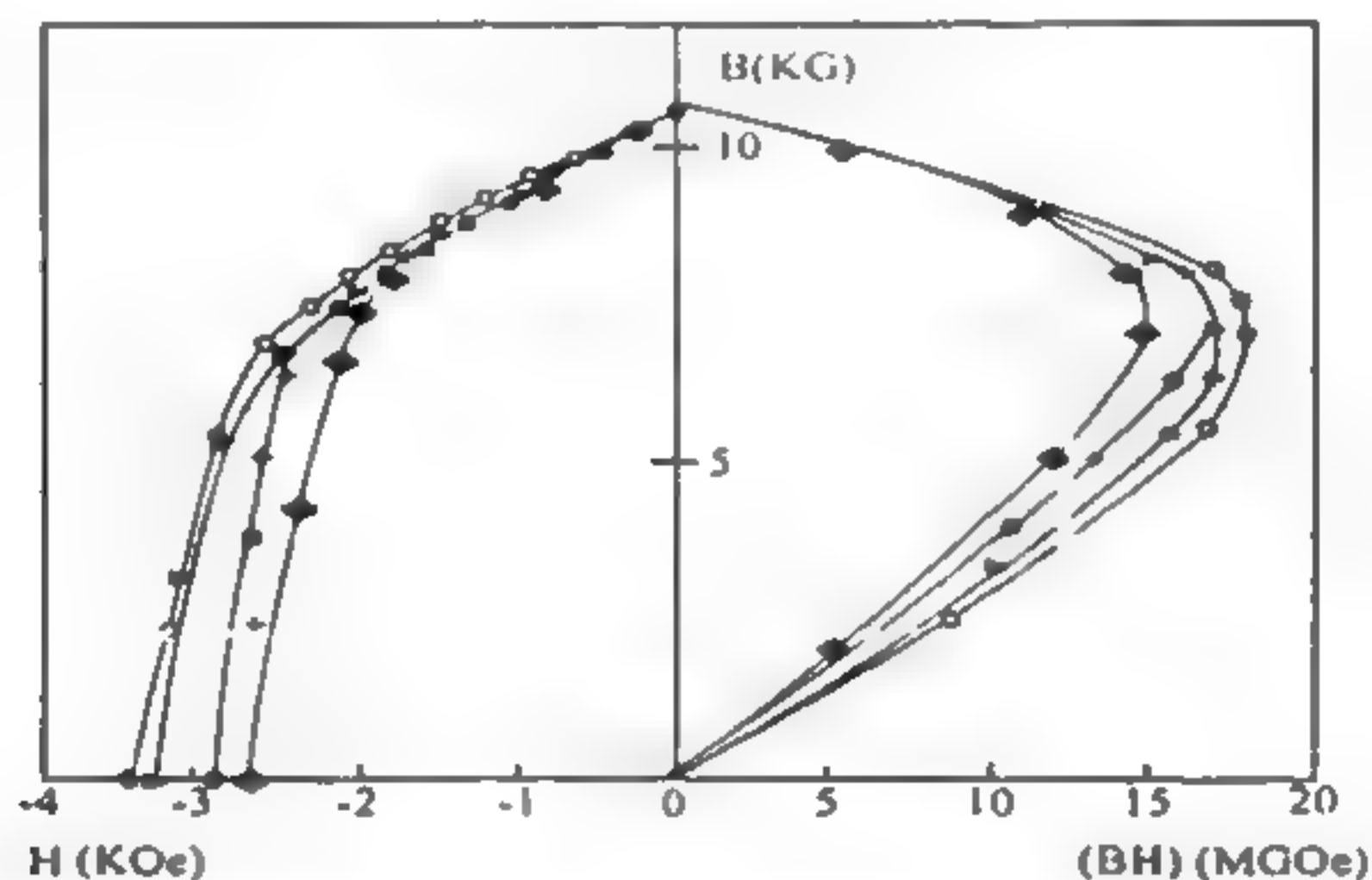
Các kết quả ở đây còn quá thấp, không thể đánh giá được các đặc tính công nghệ áp dụng cho loại vật liệu V5 và V20 (thông thường các nam châm Didym trong phần trên có cùng kích thước với các nam châm chế tạo từ V5 và V10 cho từ trường bề mặt vào khoảng 2500 ÷ 3000Oe).

Đường cong khử từ và tích năng lượng (BH) của một mẫu loại đất hiếm Việt Nam được đưa ra trong hình 4.13. Có thể nhận thấy

rằng cảm ứng từ dư $B_r = 4\text{kG}$, $B_r/H_c = 1\text{kOe}$ là quá thấp, có thể là do lượng pha lạ quá nhiều trong nam châm. Các cố gắng chế tạo nam châm từ nguyên liệu Việt Nam (V5 và V20) chưa thành công, năng lượng từ cao nhất đạt được chỉ là: 5MGOe .



Hình 4.13. Đường cong từ trễ và tích năng lượng (BH) của $V_{20}\text{Fe}_4\text{B}[4.1]$



Hình 4.14. Đường cong từ trễ và tích năng lượng (BH) của $R_{35}\text{Fe}_{64}\text{B}[4.1]$

Chất lượng thấp của vật liệu nam châm đất hiếm sử dụng DiDym Việt Nam có thể giải thích bởi các nguyên nhân sau đây:

- 1- Sự tồn tại La gây khó khăn cho việc tạo pha 2:14:1
- 2- Các tạp chất khác với hàm lượng nhỏ như C, S, Mg... và các ôxyt đất hiếm có ảnh hưởng xấu đến phẩm chất của nam châm đất hiếm.
- 3- Thành phần DiDym không đồng nhất từ mẻ này đến mẻ khác (mỗi mẻ cỡ 100g).

Bảng 4.9. Sự phụ thuộc từ trường bề mặt vào chế độ xử lý nhiệt[4.1,4.2,4.6]

Thành phần % trọng lượng	T_{TK} / t_{TK} [°C/phút]	$T_{xử\ lý} / t_{xử\ lý}$ [°C/phút]	Từ trường bề mặt [Oe]
R = V20			
$R_{34\ 88}Fe_{62\ 12}B_3$	1100	-	0
$R_{34\ 88}Fe_{62\ 62}B_{2\ 5}$	1040/30'	-	250
	1040/50'	-	160
	1040/60'	-	120
	1050/30'	-	190
$R_{34\ 88}Fe_{63\ 12}B_2$	1080/30'	-	40
	1060/45'	-	245
	1060/60'	-	340
	1060/60'	450/30'	200
	1050/30'	-	450
$R_{34\ 88}Fe_{63\ 62}B_{1\ 5}$	1060/45'	-	40
$R_{33\ 88}Fe_{64\ 12}B_2$	1040/45'	-	300
	1060/45'	-	320
$R_{35\ 88}Fe_{62\ 12}B_2$	1040/45'	-	300
	1060/45'	-	300
$R_{36\ 88}Fe_{61\ 12}B_2$	1060/45'	-	0
$R_{37\ 88}Fe_{60\ 12}B_2$	1040/45'	-	300
	1060/45'	-	200
	1060/45'	900/60'	130
	1060/45'	550/60'	0
R = V5			
$R_{34}Fe_{64}B_2$	1060/45'	-	190
	1060/45'	350/20'	160
$R_{35}Fe_{63}B_2$	1060/45'	-	150
$R_{35}Fe_{63\ 5}B_{1\ 5}$	1060/45'	-	150

Để khẳng định thêm các nhận xét trên, một loại DiDym Việt Nam không chứa La và các tạp chất có hại nói trên đã được chế tạo. Loại DiDym này gồm có các đất hiếm Nd, Pr, Ce, Sm và Fe sạch (độ sạch là 99.9%) với hợp phần như của V20 (trừ La).

Nam châm chế tạo từ DiDym Việt Nam nhân tạo nói trên đã được tiến hành. Các bước của công nghệ thiêu kết được thực hiện theo quy trình đã chọn. Ngay sau khi thiêu kết ở 1100°C , tích năng lượng thu được đã là 15MGOe và sau quá trình xử lý nhiệt độ thấp đã đạt 18MGOe. Đường cong khử từ và tích năng lượng đưa ra trong hình 4.14. Kết quả này cho thấy nguyên liệu DiDym của Việt Nam có khả năng sử dụng tốt để làm nam châm vĩnh cửu với điều kiện là không có La và nâng cao độ sạch vật liệu.

Nguyên liệu DiDym công nghiệp Trung Quốc

Các phân tích sơ bộ ở trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia cho thấy nguyên liệu DiDym công nghiệp Trung Quốc không chứa La và Ce.

Các mẫu nam châm đã được chế tạo theo thành phần $\text{R}_x\text{Fe}_y\text{B}_z$ với :

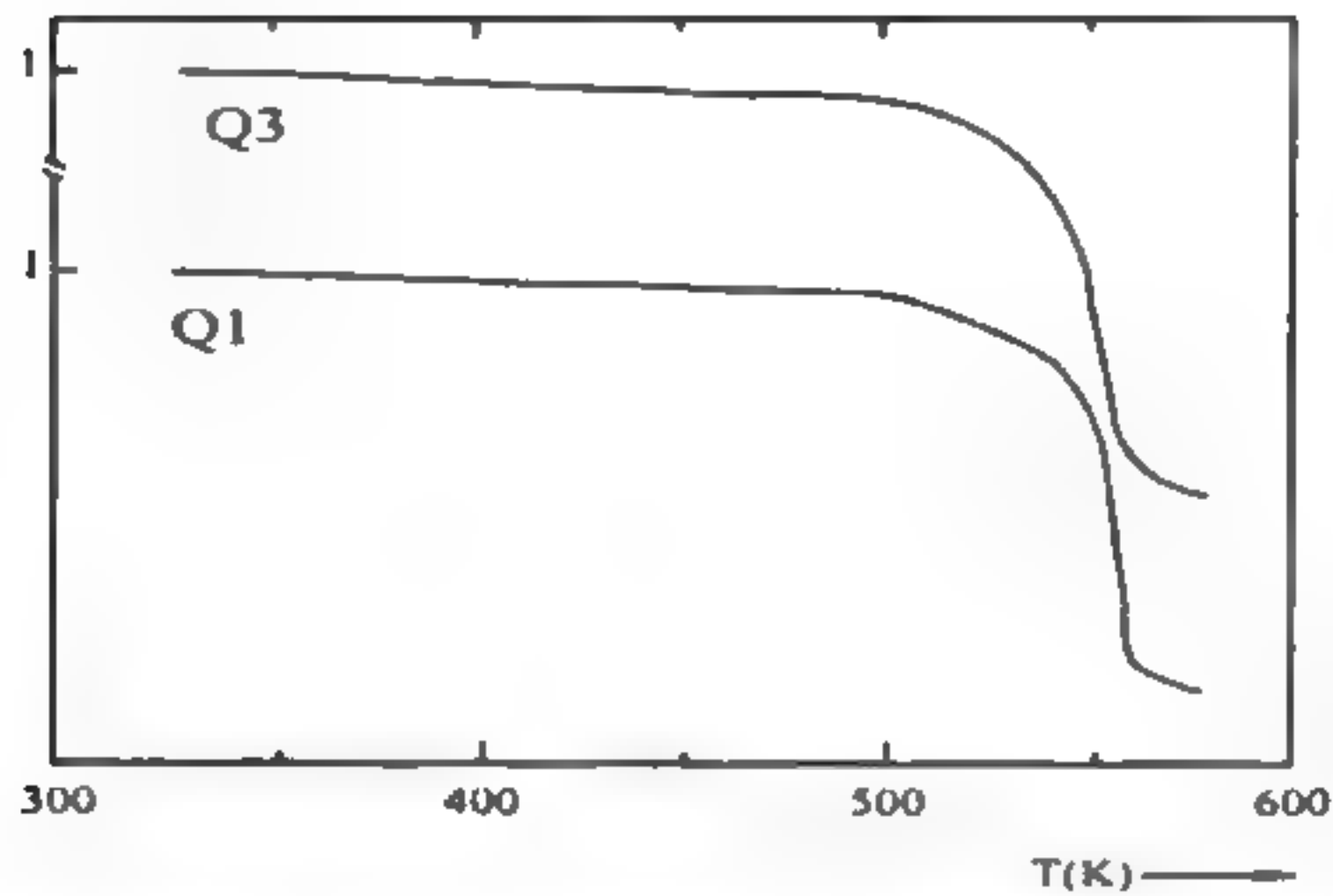
x thay đổi từ 33-36

y thay đổi từ 63-65

z thay đổi từ 1-1.5, tính theo phần trăm trọng lượng.

Đường cong từ độ phụ thuộc nhiệt độ đo tại từ trường thấp trên các mẫu với thành phần khác nhau đưa ra trong hình 4.15. Nhận thấy các mẫu đều có nhiệt độ Curie vào khoảng 550K thấp hơn một chút so với pha chính 2 : 14 : 1 (585K).

Đường cong không có bước nhảy cho thấy mẫu chứa chủ yếu pha 2 : 14 : 1. Thời gian nghiền và áp suất ép đã được nghiên cứu trong khoảng rộng của thời gian và áp suất. Giá trị thích hợp được lựa chọn là 15 phút và 1.5 tấn/cm^2 . Trên cơ sở lựa chọn chế độ nghiền và ép xác định như trên, đã khảo sát ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt lên tính chất từ cứng của các hợp phần đã chọn. Kết quả được đưa ra trong bảng 4.10.

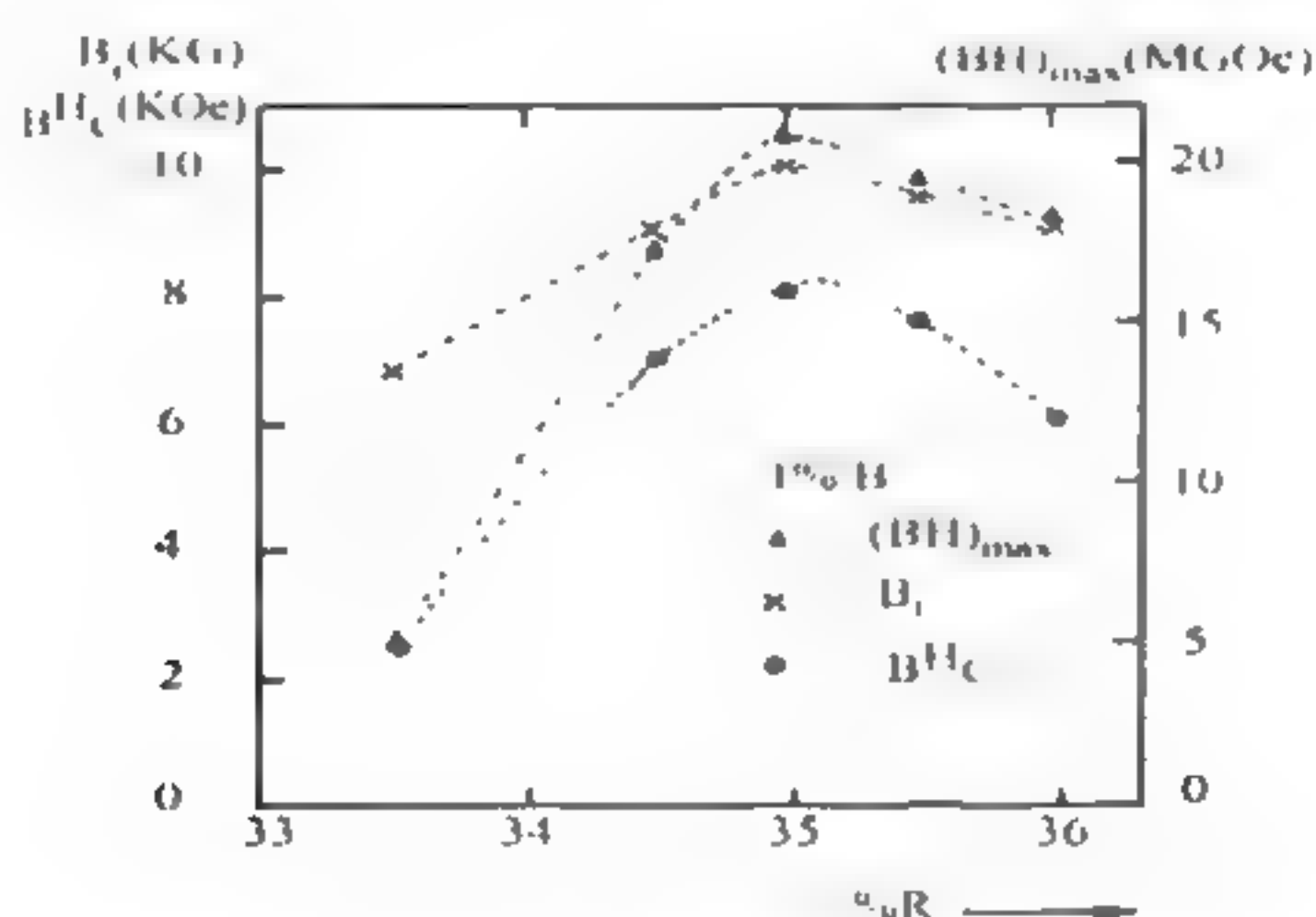


Hình 4.15. Đường cong từ nhiệt của các mẫu Q1 và Q3 [4.1,4.2]

Bảng 4.10. Ảnh hưởng của chế độ xử lý nhiệt lên các thông số nam châm [4.1, 4.2, 4.6]

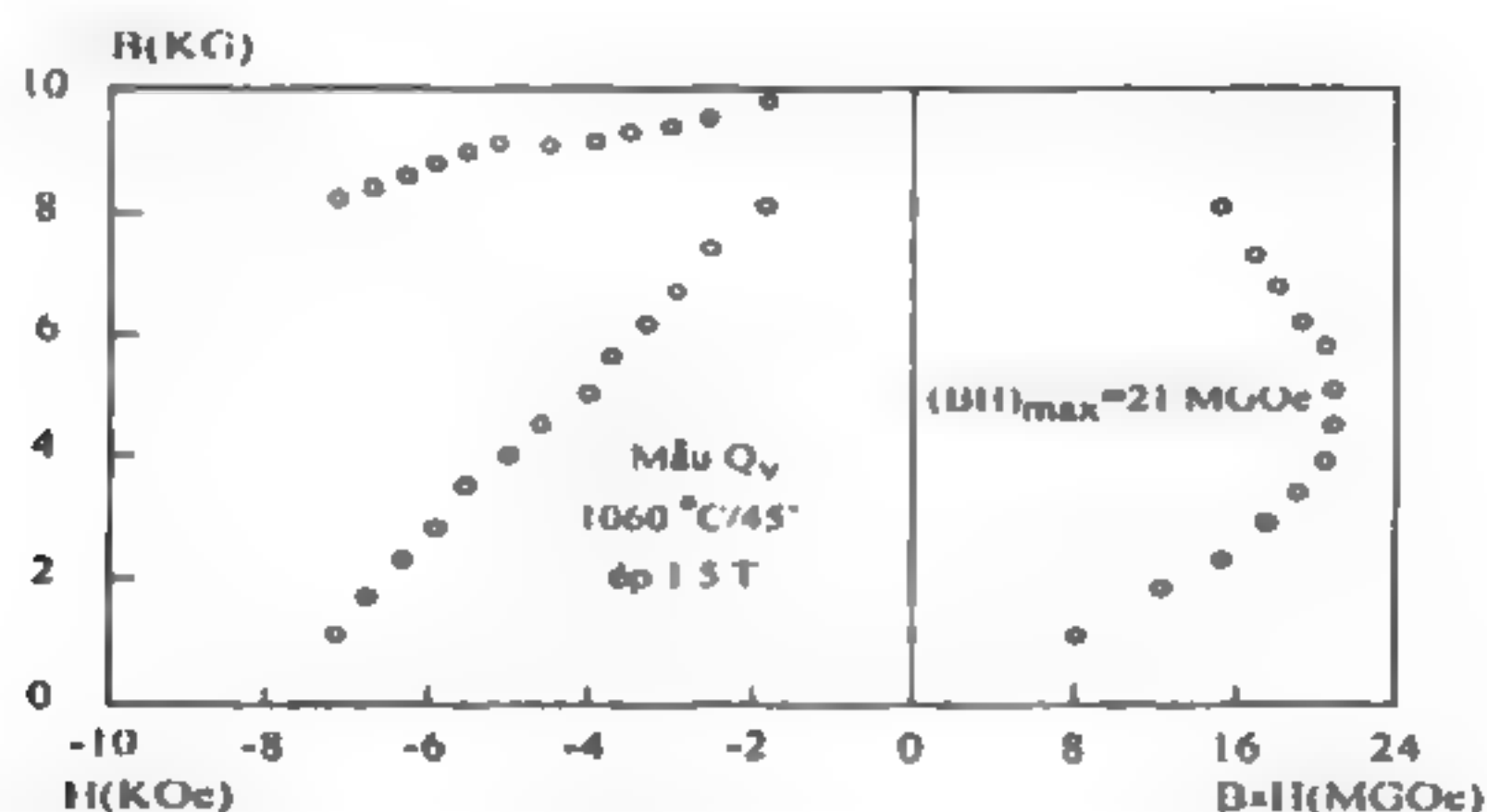
$R_xFe_yB_z$	T_{TK}/t_{TK} [°C/phút]	$T_{xử\ lý}/t_{xử\ lý}$ [°C/phút]	$H_{bẻ\ mồi}$ [Oe]	B_r [kG]	BH_c [kOe]	$(BH)_{max}$ [MGOe]
$R_{33.5}Fe_{65.5}B_{1.0}$	1040/45'	-	1200	-	-	-
(3S', ép 2T/cm ²)	1040/45'	800/60'	1200	-	-	-
	1060/45'	-	1500	6.7	2.6	5.0
	1060/45'	550/30'	1500	-	-	-
$R_{34.5}Fe_{64.5}B_{1.0}$	1080/45'	-	1000	-	-	-
	1060/45'	-	2500	9.0	7.0	17.3
	1060/45'	900/60	-	9.3	6.0	18.0
	1060/45'	550/85	-	8.5	2.0	5.2
$R_{34.5}Fe_{65}B_{1.5}$	1060/45'	-	2000	8.0	5.0	12.0
$R_{34.5}Fe_{64.3}B_{1.2}$	1060/45'	-	-	9.3	6.0	18.0
$R_{35}Fe_{64}B_{1.0}$	1060/45'	-	-	10.0	9.0	21.0
$R_{35.5}Fe_{63.5}B_{1.0}$	1060/45'	-	-	9.5	7.6	19.5
$R_{36}Fe_{63}B_{1.0}$	1060/45'	-	-	9.0	6.0	17.2

Ảnh hưởng của nồng độ Didym (R) lên các thông số từ được đưa ra trong hình 4.16



Hình 4.16. Sự phụ thuộc nồng độ Didym của các thông số nam châm [4.1]

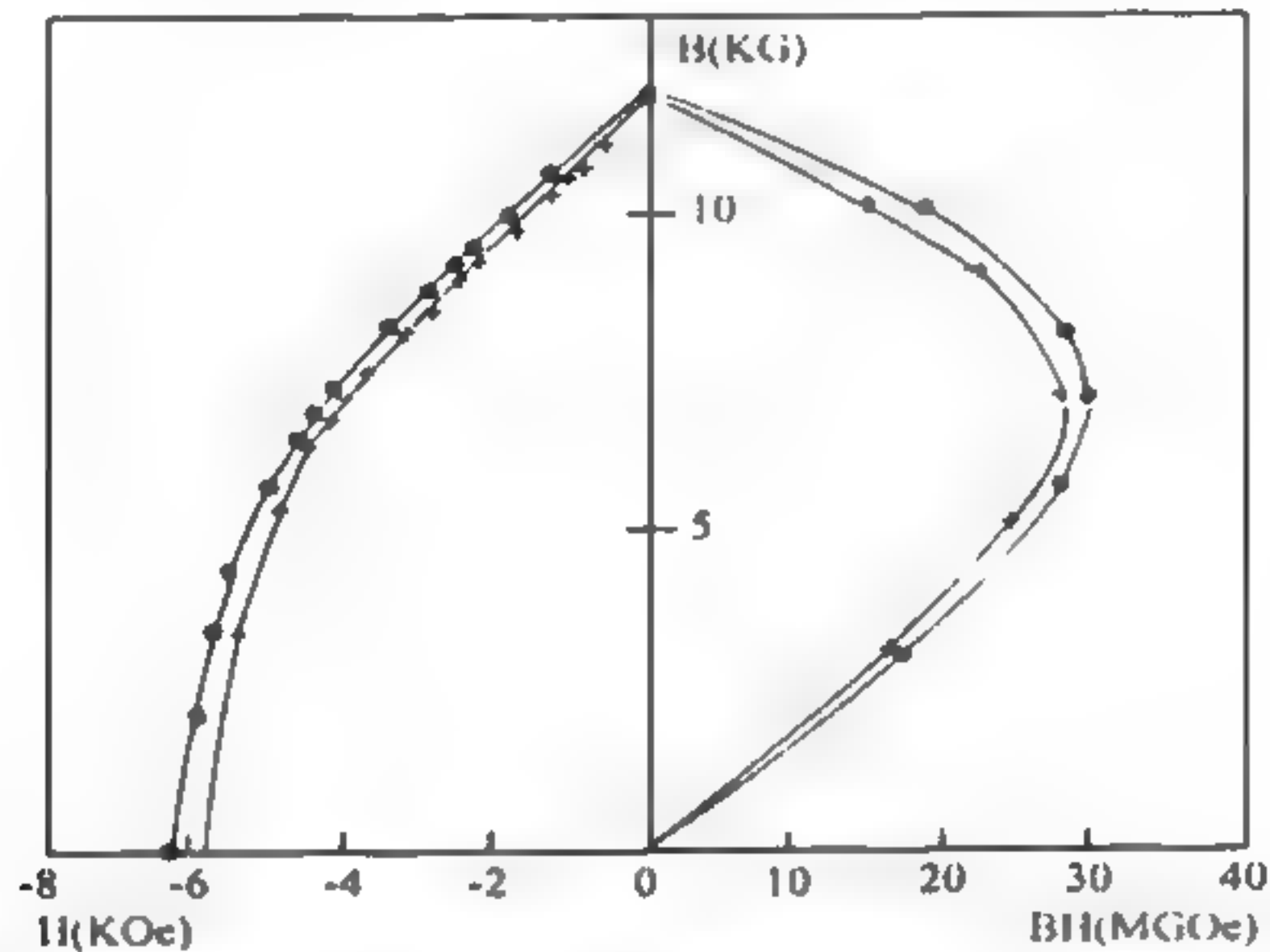
Từ các số liệu đưa ra trong bảng 4.10, cho thấy các quá trình xử lý nhiệt độ thấp không có tác dụng cải thiện các tính chất nam châm, đa số trường hợp làm giảm các thông số nam châm. Từ nhận xét này, chúng tôi đã lựa chọn được quy trình tạo nam châm chỉ dùng một chế độ xử lý nhiệt.



Hình 4.17. Đường cong từ trễ và tích năng lượng (BH) của mẫu $Q_v(R_{33}Fe_{64}B_1)$ [4.1,4.2]

Có thể thấy rằng các đường cong B_r , B_Hc và $(BH)_{max}$ phụ thuộc nồng độ R (hình 4.16), đều có một cực đại ứng với giá trị $x = 35$. Đường cong khử từ và tích năng lượng của một số mẫu nam châm được đưa ra trong hình 4.17 và 4.18 ứng với các kỹ thuật ép khác nhau. Các nam châm chúng tôi tạo ra đã đạt được giá trị B_r của các

nam châm do nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới công bố ($11\div 12\text{kG}$), tuy nhiên lực kháng từ BH_c cao nhất mới đạt được vào khoảng 8kOe (so với $10\div 11\text{ kOe}$ của các nam châm cùng loại công bố trên các tạp chí).



Hình 4.18. Đường cong từ trễ và tích năng lượng (BH) của mẫu $R_{3.1}Fe_{6.5}B_1[4.1,4.2,4.6]$

Để tìm cách nâng cao thêm lực kháng từ của các nam châm, 1% Al_2O_3 ở dạng bột đã được đưa thêm vào trong quá trình nghiền bột hợp kim [4.1]. Lượng 1% Al_2O_3 thêm vào không làm thay đổi các thông số nam châm, tuy nhiên đây mới chỉ là bước đầu thử nghiệm, các nghiên cứu tiếp trên hướng này đang được tiến hành. Một số thông số nam châm đã đạt được là :

$$B_r = 10 - 12\text{KG}$$

$$BH_c = 6 - 8\text{ KOe}$$

$$(BH)_{\max} = 25 - 30\text{ MGOe}$$

Có thể nói rằng với các kết quả đã thu được về nghiên cứu chế tạo nam châm DiDym-Fe-B trên cơ sở nguyên liệu công nghiệp, với các qui trình công nghệ bột thiếu kết đã được chúng tôi lựa chọn, việc sản xuất các nam châm đất hiếm với chất lượng cao là hoàn toàn hiện thực.

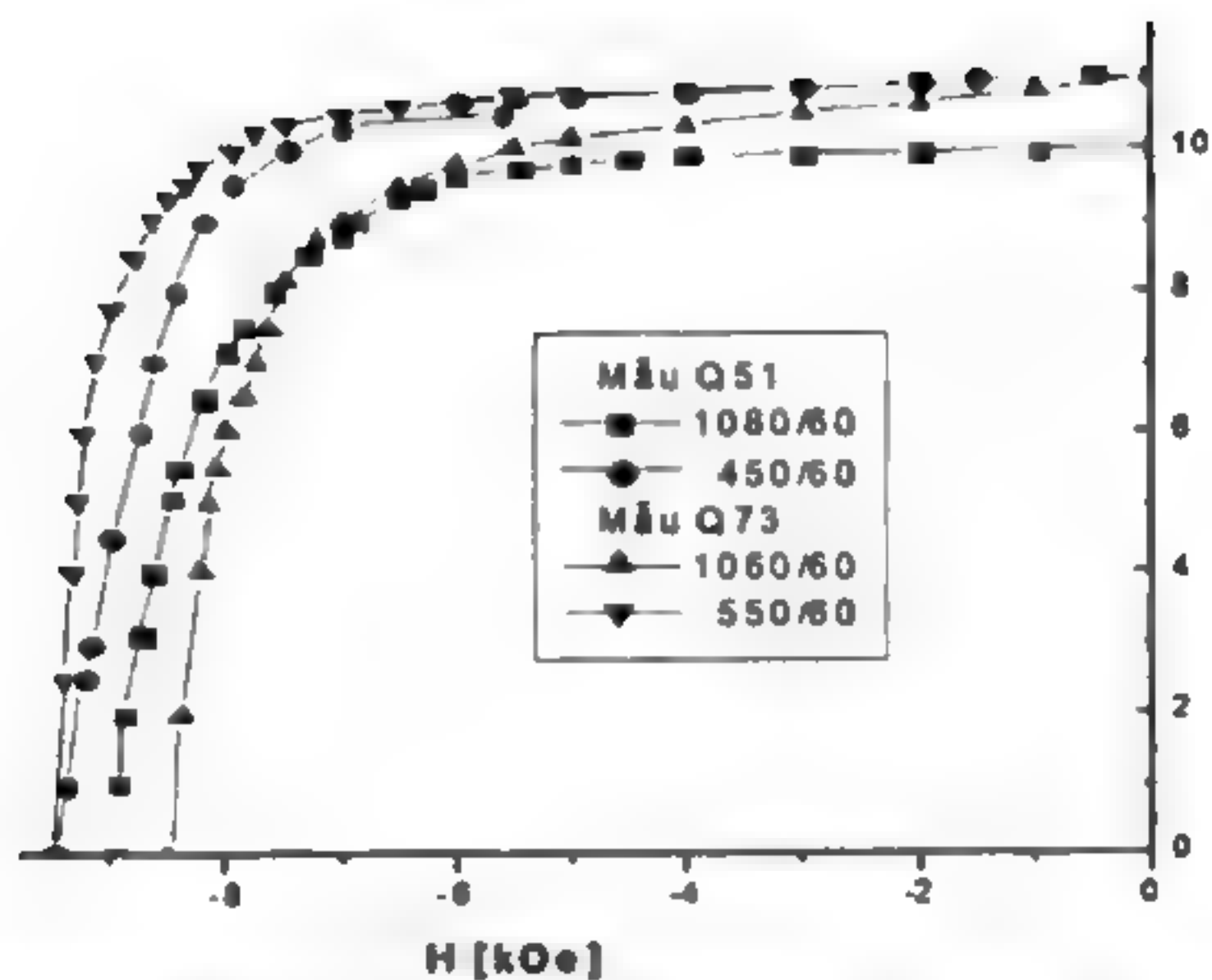
Trên cơ sở các kết quả đã đạt được cả về nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu công nghệ chế tạo nam châm bằng phương pháp bột thiêu kết, chúng tôi tiến hành nghiên cứu công nghệ chế tạo nam châm thiêu kết Nd-Fe-B trên cơ sở hợp kim nấu bằng lò cao tần với khối lượng 5Kg một lần nấu từ các nguyên liệu có độ sạch công nghiệp.

4.2.5 Nghiên cứu chế tạo nam châm thiêu kết từ nguyên liệu công nghiệp với khối lượng 5 kg một lần nấu

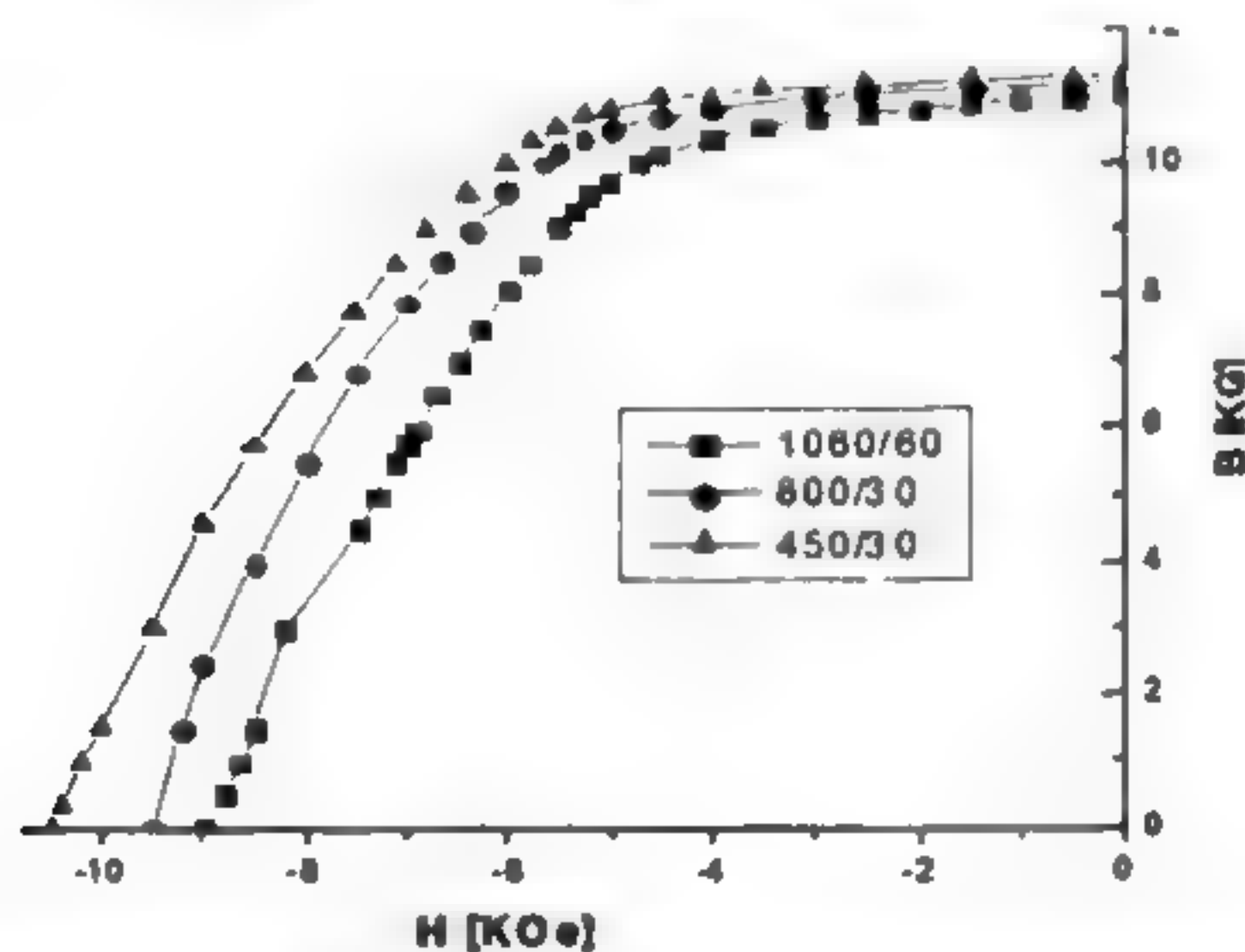
Khối hợp kim biểu lộ tính textua rất rõ, màu ánh kim vẫn rõ nhưng xám hơn so với hợp kim được nấu từ phương pháp nóng chảy hồ quang với khối lượng nhỏ cho thấy khả năng bị ôxy hoá nhiều hơn. Mẫu hợp kim đưa vào đập trong cối thép cũng dễ dòn, nhưng còn phần lõi dẻo hơn bên ngoài, khi đập nhỏ ánh kim sáng không còn nữa.

Bảng 4.11. Các kết quả về chế độ nhiệt và các thông số từ cứng của một số mẫu chế tạo từ nguyên liệu tự nấu mẻ lớn [4.2]

Mẫu	$T(^{\circ}\text{C})/t(\text{phút})$	$B_r (\text{kG})$	$MH_c (\text{kOe})$	$(BH)_{\max} (\text{MGOe})$
Q 11	1080/45	9,0	7,0	18
	900/60	9,5	6,0	18
	600/90	8,5	2,0	5
Q 21	1080/60	9,5	7,6	19,5
	650/60	10,0	9,0	21,0
	450/30	9,0	6,0	17,0
Q 32	1100/60	10,8	4,5	17
	600/30	10,4	5,0	16,9
	450/30	10,0	4,6	15
Q 43	1060/60	10,5	8,0	19
	650/60	11,0	9,0	22
	450/30	11,2	9,5	25
Q 51	1080/60	10,0	9,0	22
	450/60	11,0	9,5	25
Q 62	1100/60	10,5	9,0	23
	800/30	10,5	9,5	25
	450/30	10,0	9,0	24
Q 73	1060/60	11,0	8,5	22
	550/60	11,0	9,5	26



Hình 4.19. Đường cong khử từ của mẫu Q51 và Q73 với các chế độ xử lý nhiệt khác nhau [4.2]

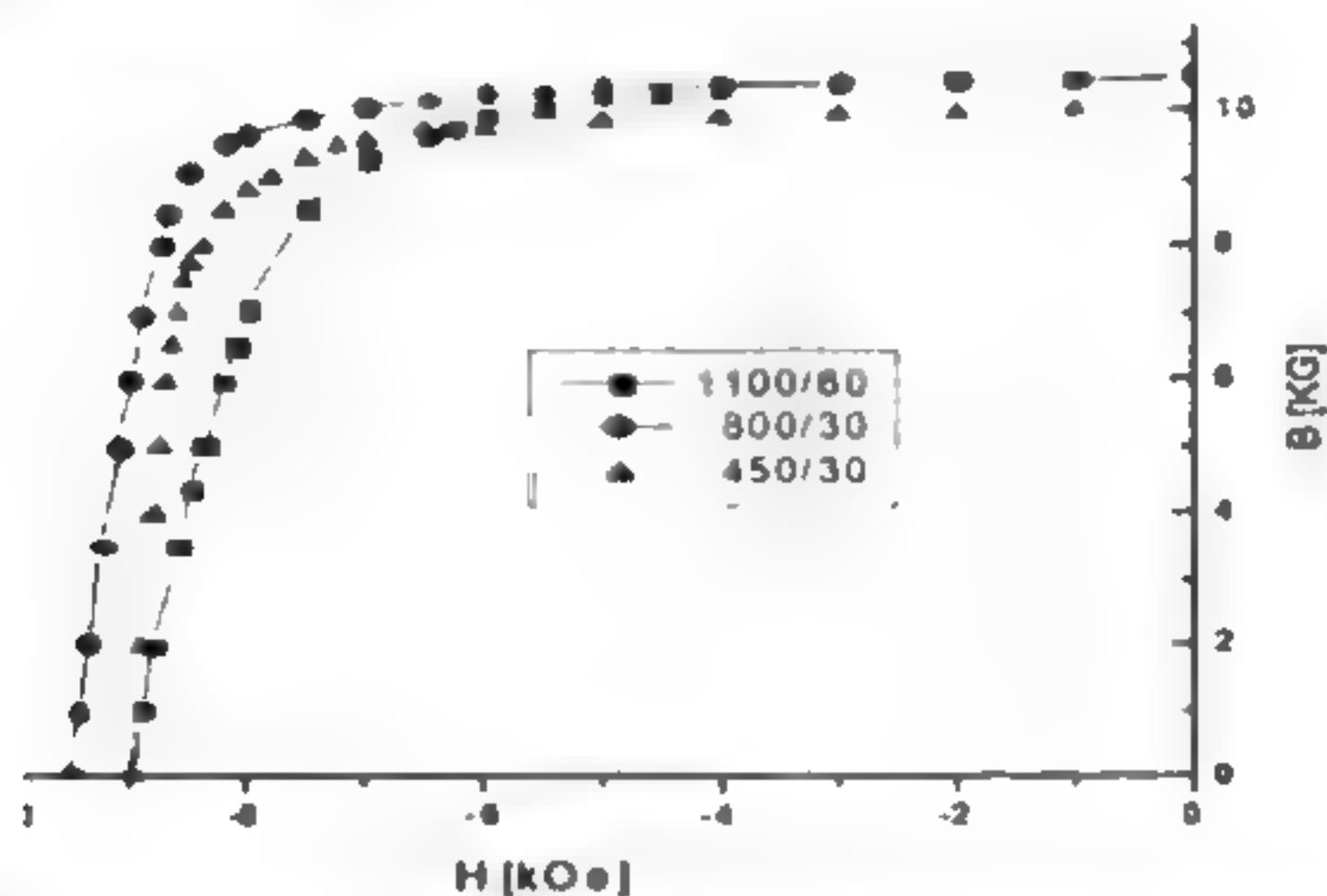


Hình 4.20. Đường cong khử từ của mẫu Q83 với chế độ xử lý nhiệt khác nhau [4.2]

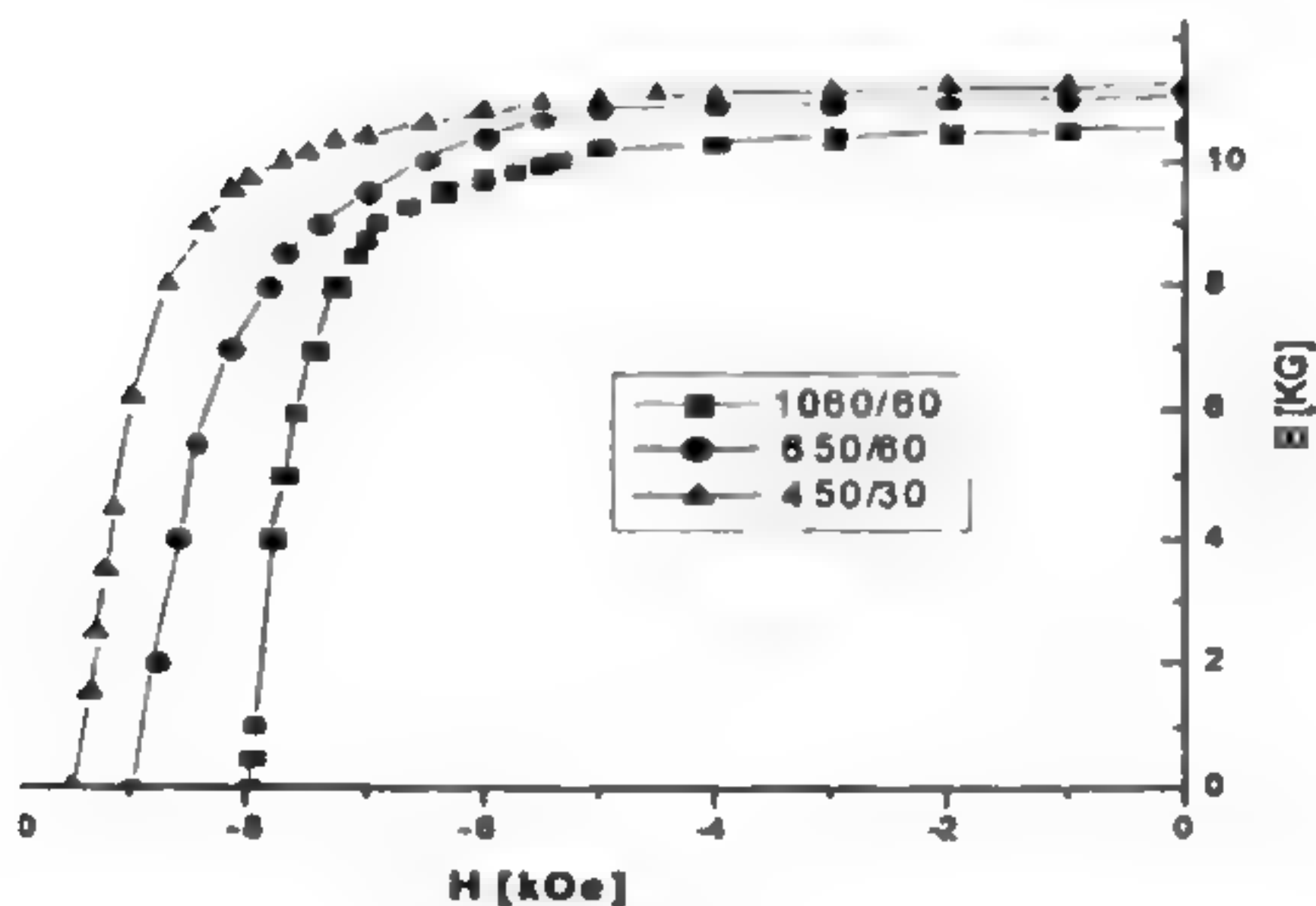
Từ khối vật liệu như vậy, chúng tôi chia làm nhiều mẻ và áp dụng các qui trình đúng như quy trình đã lựa chọn trong phần vật liệu sạch và có thay đổi đôi chút về thời gian nghiền. Trong tất cả các lần thử nghiệm đó đều cho các nam châm với chất lượng chưa cao chỉ đạt được giá trị tích năng lượng cực đại cao nhất trong các mẻ là: $(BH)_{\max} = 10 \text{ MGOe}$ tương ứng với thời gian nghiền dài nhất, buộc chúng tôi phải điều chỉnh các chế độ công nghệ một cách thích hợp. Chế độ thích hợp sau một vài phép thử được lựa chọn là: thời gian nghiền là 8 giờ và áp suất ép vẫn giữ là 3 Tấn/cm^2 . Các kết quả của

quá trình điều chỉnh đó được tổng kết một cách lọc lựa và đưa ra trong bảng 4.11. Một số đường cong khử từ của vài mẫu đại diện được đưa ra trong các hình : 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 để minh họa.

Từ bảng 4.11, ta nhận thấy trái với kết luận của phân vật liệu sạch, ở đây hình như nhiệt độ thiêu kết thấp đi cho kết quả tốt hơn và cả nhiệt độ xử lý nhiệt lần hai thấp đi cũng cho kết quả thích hợp hơn như trường hợp mẫu Q73



Hình 4.21. Đường cong khử từ của mẫu Q62 với chế độ xử lý nhiệt khác nhau [4.2]



Hình 4.22. đường cong khử từ của mẫu Q43 với chế độ xử lý nhiệt khác nhau [4.2]

Các kết quả thu được ở đây cho thấy ta có thể lựa chọn được chế độ, quy trình công nghệ thích hợp tương ứng với một hệ thống thiết bị cụ thể để áp dụng cho sản xuất số lượng lớn các nam châm siêu kết loại Nd-Fe-B trên cơ sở hợp kim nấu mẻ lớn từ các nguyên liệu có độ sạch công nghiệp. Ví dụ trên cơ sở quy trình của mẫu Q73 hoặc Q83 với nhiệt độ siêu kết thấp có thể áp dụng để chế tạo mẻ lớn các nam châm trên hệ thống thiết bị lớn với sự nghiên cứu và điều chỉnh thích hợp.

4.2.6 Phương pháp tách vỡ trong hydro (HD) [4.3]

Hydro có thể phản ứng với rất nhiều nguyên tố để tạo thành các hợp chất hydrid. Các phản ứng này hết sức quan trọng với các lý do ứng dụng khác nhau trong khoa học và trong đời sống. Các hợp chất hydrid đất hiếm đã được nghiên cứu rất rộng rãi do đặc tính phong phú của chúng như chúng có tiết diện bắt neutron nhiệt cao, có khả năng hấp thụ và giải hấp thụ hydro lớn và do đó có thể dùng làm vật liệu dự trữ hydro như một bình chứa.

Ở những điều kiện nhất định, sự hấp thụ hydro sẽ làm tách vỡ vật liệu thành các mảnh nhỏ. Từ Decrepitation có nghĩa là “sự tách vỡ thành các phần nhỏ của vật liệu kèm theo tiếng tách vỡ”. Hiệu ứng này xảy ra là do sự khác biệt lớn giữa các thông số mạng tinh thể của kim loại và các hydrid của chúng gây nên bởi các nguyên tử hydro điền vào trong cấu trúc.



Hydrogen decrepitated Nd-Fe-B. (Photo: Harris, Birmingham Univ.)

Hình 4.23. Ảnh bề mặt vật liệu khối Nd-Fe-B sau quá trình HD [4.9]

Quá trình HD đã được áp dụng đầu tiên trong qui trình chế tạo nam châm loại SmCo_5 , được R.Harris và các cộng sự đăng ký giữ bản quyền [4.7]. Oesterreicher và cộng sự [4.8] và R.Harris và cộng sự [4.9] đã áp dụng qui trình HD cho các hợp chất Nd-Fe-B. Hình 4.23 đưa ra hình ảnh bề mặt khối vật liệu Nd-Fe-B sau quá trình HD (ảnh trích từ tài liệu của nhóm GS Rex Harris).

Trong mọi trường hợp áp dụng quá trình HD, khi hydro điện kế trong vật liệu sau khi kết thúc quá trình đều phải bị loại bỏ bằng cách giảm áp suất trong trường hợp của SmCo_5 hoặc hút chân không liên tục trong quá trình nung thiêu kết trong trường hợp của các hợp kim $\text{Sm}_2(\text{Co Cu Fe Zr})_{17}$ và Nd-Fe-B nhằm hoàn trở lại tính chất ban đầu của các hợp kim đó.

Quá trình hấp thụ hydro xảy ra làm hai bước, đầu tiên hydro thâm nhập vào biên hạt, tác dụng với pha giàu Nd. Tiếp theo đó, hydro được hấp thụ vào ma trận pha Nd-Fe-B để tạo thành hợp chất hydrid. Quy trình HD rất có hiệu quả trong việc sản xuất một khối lượng lớn vật liệu nghiền thô dùng cho quá trình nghiền tinh bằng cối nghiền phân lực hoặc nghiền bi, nghiền rung ... Quá trình HD làm cho chi phí sản xuất giảm đáng kể so với quy trình truyền thống sử dụng quá trình đập, nghiền thô. Quá trình HD được sử dụng như một quá trình nghiền thô nhưng trong thực tế nó còn có nhiều tác dụng khác và có một số đặc điểm riêng cần nghiên cứu để hoàn thiện.

Buồng phản ứng HD được chúng tôi chế tạo bằng thép dày, có khả năng hút chân không và đưa khí hydro từ chai khí vào có dung tích vào cỡ 1dm^3 . Hợp kim ban đầu được lựa chọn có công thức hoá học là $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, với khối lượng sử dụng trong mỗi mẻ là 50 gam được chế tạo bằng phương pháp nấu chảy trong chân không. Các mẫu hợp kim lớn cỡ vài cm^3 được đưa vào buồng phản ứng HD, sau đó hút chân không tới áp suất $P=10^{-3}$ bar hoặc thấp hơn. Khí hydro có độ sạch 99,99% từ chai khí được đưa vào buồng phản ứng HD (sau khi đã đạt mức chân không cần thiết) với các giá trị áp suất khác nhau, trong những khoảng thời gian cần thiết khác nhau. Sau khi phản ứng kết thúc, buồng HD lại được hút chân không trong khoảng thời gian

cần thiết để lấy hydro ra. Các bước tiếp theo được thực hiện theo đúng qui trình chế tạo nam châm thiêu kết thông thường. Bột nam châm được tạo ra bằng phương pháp nghiền bi trong dung môi cyclohexane và làm khô bằng cách hút chân không. Bột được nhồi vào khuôn cao su trong buồng môi trường và được định hướng trước bằng từ trường xung tới 4,5 Tesla, sau đó ép đẳng tĩnh với áp suất cực đại 1400kg/cm^2 . Các mẫu được thiêu kết và xử lý nhiệt trong chân không với điều kiện giữ bơm chân không hoạt động trong suốt thời gian thiêu kết và xử lý nhiệt nhằm lấy hydro còn lại trong mẫu ra. Mẫu được cắt thành dạng trụ, được xác định các thông số đặc trưng bằng từ trễ kế và mật độ bằng phương pháp cân thủy tĩnh.

Chúng tôi đã chế tạo trên 30 mẻ nam châm từ cùng một lô hợp kim do công ty GFE (cộng hoà liên bang Đức) cung cấp, trên cùng một hệ thống thiết bị. Thành phần của hợp kim đã được nghiên cứu chi tiết và hệ thống. Kết quả cho thấy với hợp phần $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, trong trường hợp sử dụng quá trình HD, các thông số từ cứng đạt được cao nhất cũng như thời gian, áp suất để phản ứng hydrid xảy ra hoàn toàn tìm được thích hợp nhất.

Tất cả các mẻ mẫu đều được làm theo cùng một qui trình HD đã được lựa chọn nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện nhiệt độ, thời gian xử lý nhiệt, thời gian nghiền... Các kết quả đã được tổng kết và đưa ra một cách lọc lựa trong bảng 4.12.

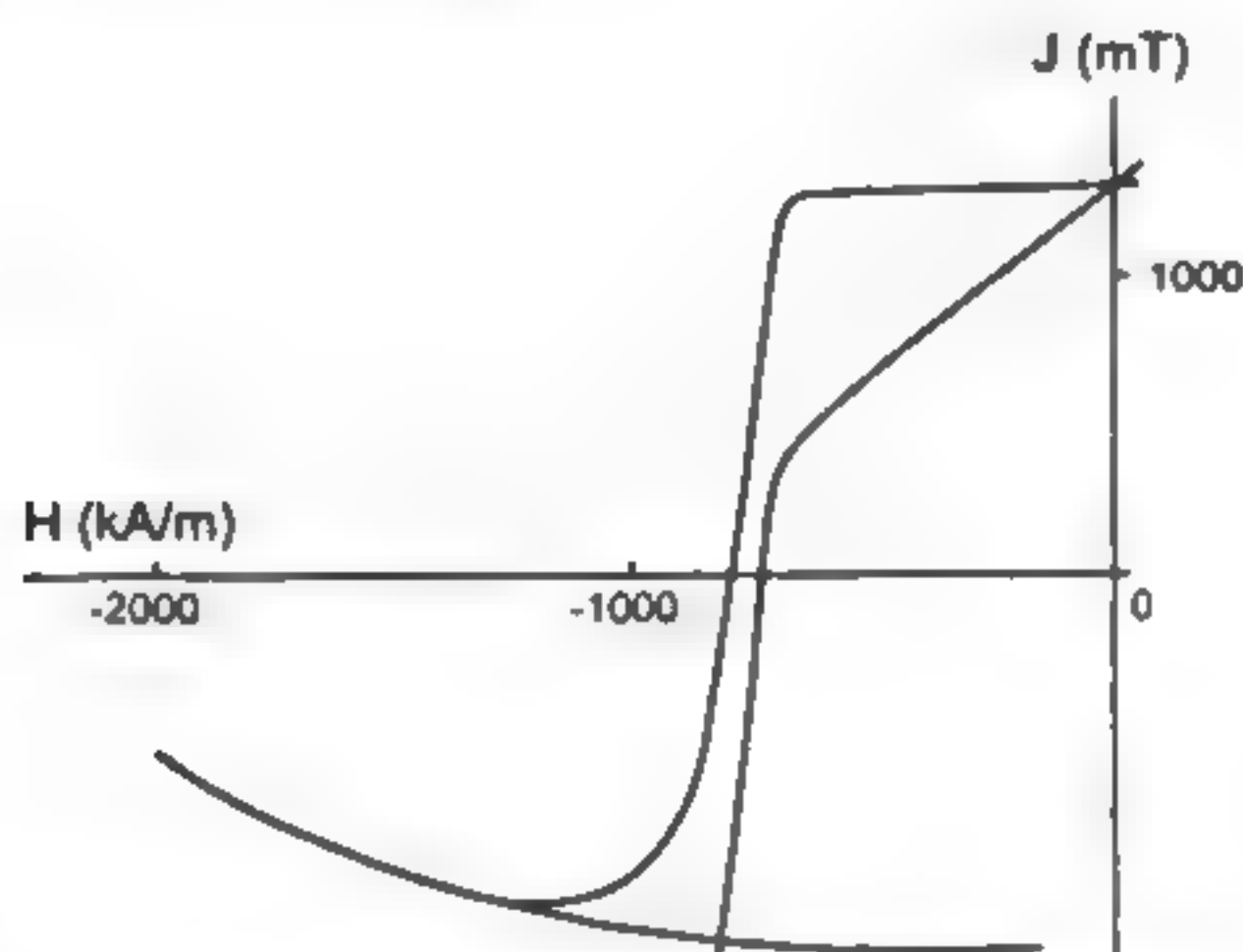
Từ bảng 4.12 cho thấy thời gian nghiền từ 10 giờ đến 20 giờ cho kết quả tương tự, tuy nhiên các mẫu nghiền trong 10 giờ rất khó ép và dễ bị vỡ khi chuyển vào lò thiêu kết cho thấy độ hạt còn chưa đủ nhỏ. Thời gian nghiền lâu hơn làm giảm các tính chất từ của nam châm một cách rõ rệt, có thể là do bột bị oxy hoá biểu hiện qua sự giảm của mật độ mẫu cũng như độ cảm từ dư B_r . Nhiệt độ thiêu kết đối với loại nam châm áp dụng qui trình HD thấp hơn nhiều (1050°C) so với loại nam châm chế tạo từ qui trình công nghệ bột thông thường trên cùng hệ thiết bị (1100°C). Nguyên nhân của đặc điểm này còn chưa tìm được lời giải thích thích hợp. Quá trình xử lý nhiệt hầu như không có tác dụng gì đến cảm ứng từ dư B_r mà chỉ có tác dụng rõ rệt làm tăng lực

kháng từ trong vật liệu. Chúng tôi đã tiến hành làm một số mẫu theo chu trình liên tục: thiêu kết và xử lý nhiệt trong cùng một chu trình hoặc thiêu kết và xử lý nhiệt nhiều bước trong cùng một chu trình nhằm tiến tới một chu trình sản xuất liên tục trong một lò có những vùng nhiệt độ khác nhau tương ứng. Các kết quả thu được tương tự như các kết quả thu được theo qui trình xử lý nhiệt nhiều bước thông thường cho thấy có thể sử dụng phương pháp lò tunnel như trường hợp sản xuất pherit khi phải sản xuất một lượng nam châm lớn.

*Bảng 4.12. Các thông số nam châm thiêu kết
áp dụng qui trình HD [4.3]*

Mẫu	$t_{\text{nghiền}}$ [giờ]	$T_{\text{thiêu kết}}$ [°C]	$T_{\text{xử lý}}$ [°C]	B_r [kG]	H_c [kOe]	BH_c [kOe]	$(BH)_{\text{max}}$ [MGoe]	ρ [g/cm ³]	Hệ số vuông (tỉ lệ)
T2	20	1065	-	11.6	7.3	6.9	31	6.99	0.9
T2C	20	1065	640	11.8	10.9	6.9	35.3	6.99	0.75
T3	20	1060	-	11.0	9.4	8.6	28	7.27	0.77
T3A	20	1060	640	11.1	9.5	8.3	35	7.27	0.78
T13	20	1050	-	11.6	9.53	8.7	31	7.27	0.80
T13B	20	1050	640	11.8	10.7	8.5	38	7.27	0.80
T4	20	1075	-	11.5	7.4	8.9	31	7.3	0.90
T4S	20	1050	-	13.0	7.5	6.9	39.3	7.33	0.89
T4B	20	1050	640	13.2	9.9	7.0	41.8	7.34	0.87
TM10	10	1050	640	11.34	7.4	8.9	35	7.15	0.89
TM15	15	1050	640	10.98	7.65	7.0	36	7.23	0.9
TM20	20	1050	640	11.8	9.1	7.1	35.8	7.2	0.88
TM30	30	1050	640	10.34	8.5	8.3	28	7.2	0.89
TM40	40	1050	640	9.98	7.6	6.9	21	7.0	0.79
TS05*	20	1050	-	11.3	8.6	7.8	30	7.1	0.89
TS05A	20	1050	640	12.0	7.5	6.7	34	7.15	0.82

Với một qui trình thích hợp, nam châm thiêu kết áp dụng qui trình HD đã đạt được kết quả $(BH)_{\max} = 42\text{MGOe}$. Các thông số về B_r , H_c và hệ số vuông tỉ lệ của mẫu cho thấy còn có thể phấn đấu đạt được kết quả cao hơn (hình 4.24, bảng 4.12).



Hình 4.24. Đường cong khử từ $M(H)$ và $B(H)$ của nam châm có $(BH)_{\max} = 42\text{MGOe}$ đo trên từ trở kế Ecomet [4.3]

Các kết quả nghiên cứu chi tiết về quá trình hấp thụ hydro của hợp kim Nd-Fe-B [4.10] đã xác định được lượng hydro hấp thụ là 0,4% trọng lượng hợp kim và cho biết trong suốt quá trình làm nam châm, lượng hydro còn lại trong mẫu tới 4% lượng hydro hấp thụ vào. Từ nhận xét này, chúng tôi đã tiến hành thử chế tạo nam châm trong điều kiện chân không thấp chỉ dùng bơm sơ cấp. Những kết quả bước đầu cho thấy các nam châm chế tạo được có các thông số đặc trưng tương tự các nam châm chế tạo trong điều kiện tiêu chuẩn với tích năng lượng cực đại $(BH)_{\max}$ đạt được trong khoảng từ $30 \div 40\text{MGOe}$. Các nghiên cứu chi tiết hơn đã được thực hiện và sẽ cần phải tiếp tục nghiên cứu sâu hơn. Kiểm tra trong thời gian dài hơn 10 năm, các mẫu nam châm vẫn còn tốt nguyên không bị rã cho thấy để sản xuất với qui trình HD và chân không sơ cấp ta hoàn toàn có thể nhận được các nam châm tốt như mong muốn.

Tóm lại, qui trình HD áp dụng trong việc sản xuất nam châm thiêu kết Nd-Fe-B đã có một số đóng góp đáng kể vào việc cải thiện qui trình công nghệ chế tạo nam châm. Hydro hấp thụ trong hợp kim Nd-Fe-B làm cho vật liệu trở nên ít bị oxy hoá hơn và dễ dàng tạo bột

hơn làm giảm thời gian nghiền tới 50% so với phương pháp đập nghiền thông thường. Quy trình HD là một quá trình rẻ tiền và là một hướng công nghệ đầy triển vọng để sản xuất một lượng lớn vật liệu ban đầu cho việc tạo bột nam châm. Nam châm tạo ra từ bột HD chỉ cần nhiệt độ thiêu kết thấp (1050°C) mà vẫn đạt được các tính chất tuyệt vời của nam châm Nd-Fe-B.

4.3 Công nghệ chế tạo nam châm kết dính từ băng nguội nhanh (các nam châm MQ)

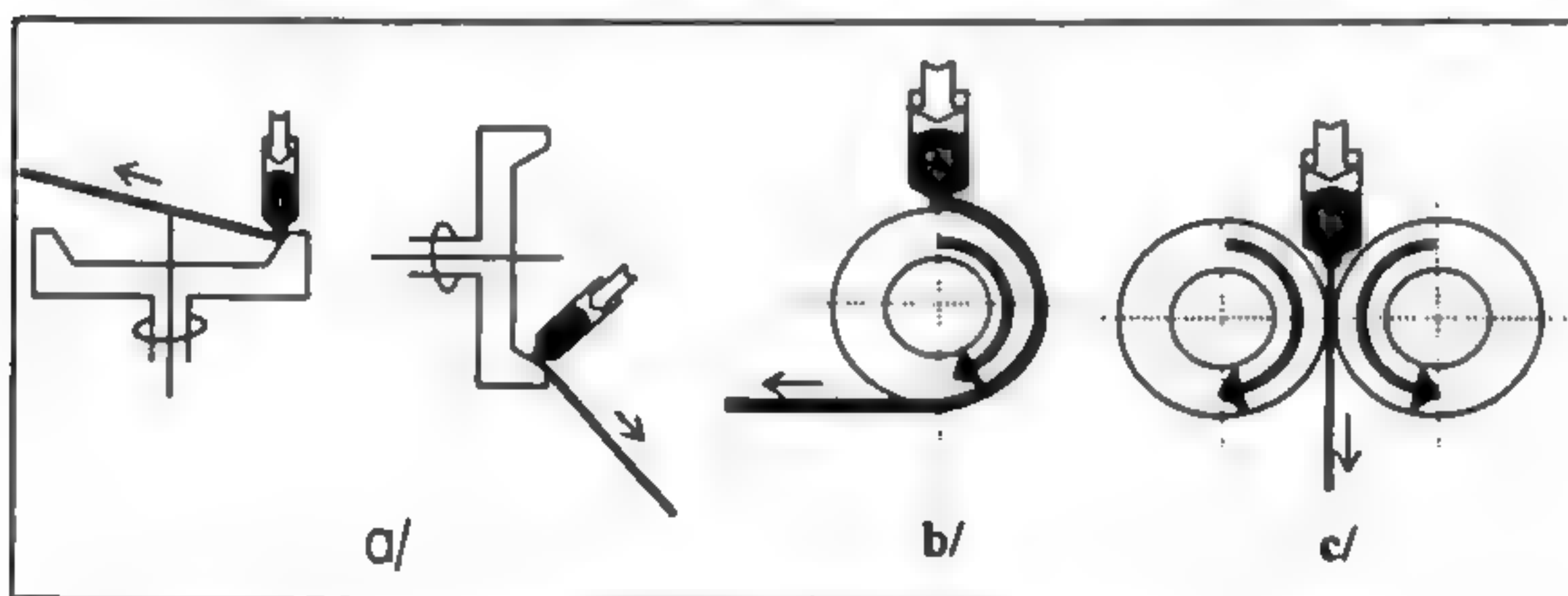
4.3.1 Mở đầu [4.11]

Nam châm kết dính loại Nd-Fe-B được biết đến rộng rãi trên thế giới với tên gọi là Magnet quench (MQ1). Tỉ phần của nam châm kết dính nói chung và nam châm kết dính Nd-Fe-B nói riêng trên tổng sản lượng nam châm thế giới ngày càng tăng rất nhanh. Tích năng lượng cực đại của loại nam châm này tùy theo chất lượng của vật liệu, tùy theo công nghệ sản xuất có thể nằm trong khoảng từ 5MGOe đến 12MGOe. Nam châm kết dính ngày càng vượt lên trên nam châm thiêu kết là do mấy đặc điểm nổi bật sau đây: độ chính xác về mặt kích thước và hình dạng của sản phẩm ngay sau khi ép có thể đạt tới 10^{-2} mm và có thể sản xuất tự động hoàn toàn với các hình dạng phức tạp mà nam châm thiêu kết khó có thể làm được. Các nam châm kết dính có thể điều chỉnh các thông số từ theo yêu cầu cụ thể với phổ năng lượng trải rộng từ thấp (một vài MGOe) đến cao (cỡ 12MGOe) với các loại cơ tính rất khác nhau. Do vậy, rất nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm hoàn thiện và nâng cao tính chất từ của loại nam châm này theo các hướng tìm kiếm các quy trình công nghệ thích hợp cho từng mục đích cụ thể, phát triển các phương pháp công nghệ mới.

Nguyên liệu bột nam châm dùng để chế tạo các nam châm kết dính loại Nd-Fe-B chủ yếu được chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh từ thể lỏng dùng trống đồng quay với tốc độ quay thích hợp tạo ra các băng mỏng gọi là ribbon với cấu trúc ở dạng vô định hình (ít) và vi hạt (là chủ yếu). Sau khi xử lý nhiệt để có kích thước hạt tinh thể trong khoảng 30÷40 nm, kích thước này nhỏ hơn kích thước đơn đô

men của vật liệu Nd-Fe-B là khoảng $5\div 10\text{ }\mu\text{m}$. Các bột này có lực kháng từ rất cao hơn hẳn các bột tạo ra bằng cách nghiền hợp kim khối thông thường. Kích thước hạt bột nằm trong một khoảng rộng nhưng tích năng lượng cực đại tính cho các loại bột này đều vào khoảng 95 kJ/m^3 tức là khoảng 12 MGOe. Khi dùng các bột này chế tạo nam châm kết dính thường chỉ đạt 80 kJ/m^3 (10 MGOe). Nam châm kết dính có rất nhiều hình dạng khác nhau, tính chất từ cũng như tích năng lượng cực đại trải rộng trong một khoảng giá trị nào đó tùy theo yêu cầu của thiết bị cụ thể sử dụng chúng. Tuy nhiên có thể phân tạm thời thành 3 loại khác nhau:

- * Các nam châm kết dính tạo ra bằng phương pháp ép khuôn thường có tới 85% thể tích bột Nd-Fe-B và giá trị tích năng lượng cực đại vào khoảng 10 MGOe.
- * Các nam châm kết dính tạo ra bằng phương pháp ép đùn hay phương pháp cán thường có khoảng $60\div 65\%$ thể tích bột Nd-Fe-B và giá trị tích năng lượng cực đại vào khoảng 6 MGOe.
- * Các nam châm dẻo thường có khoảng $50\div 55\%$ thể tích bột Nd-Fe-B hoặc thấp hơn nữa và giá trị $(BH)_{\text{max}}$ khoảng 5 MGOe.



Hình 4.25. Các phương pháp tạo băng vô định hình từ thể lỏng ly tâm (a), đơn trục (b) và 2 trục (c) [4.11]

Vật liệu dưới dạng băng mỏng được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau: phương pháp ly tâm, phương pháp đơn trục và phương pháp 2 trục. Tùy theo yêu cầu khác nhau về độ mỏng của băng mà người ta có thể sử dụng các phương pháp khác nhau để chế

tạo vật liệu. Nếu cân bằng có độ dày từ 20-30 μm người ta thường dùng phương pháp đơn trục và ly tâm. Nếu cân bằng có độ dày lớn hơn 100 μm người ta thường dùng phương pháp 2 trục. Tuy nhiên độ dày của băng vật liệu sau khi chế tạo còn phụ thuộc vào tốc độ chảy của dung dịch nóng chảy và tốc độ làm nguội của hợp kim sau khi ra khỏi miệng vòi phun. Tốc độ làm nguội lại phụ thuộc vào vận tốc quay của trống đồng. Tốc độ chảy của dung dịch nóng chảy phụ thuộc vào kích thước vòi phun và áp suất khí nén. Ngoài ra còn một số yếu tố khác cũng ảnh hưởng tới điều kiện chế tạo và chất lượng băng vô định hình ví dụ như độ dẫn nhiệt, nhiệt dung, độ sệt, mật độ của từng thành phần kim loại trong hợp kim.

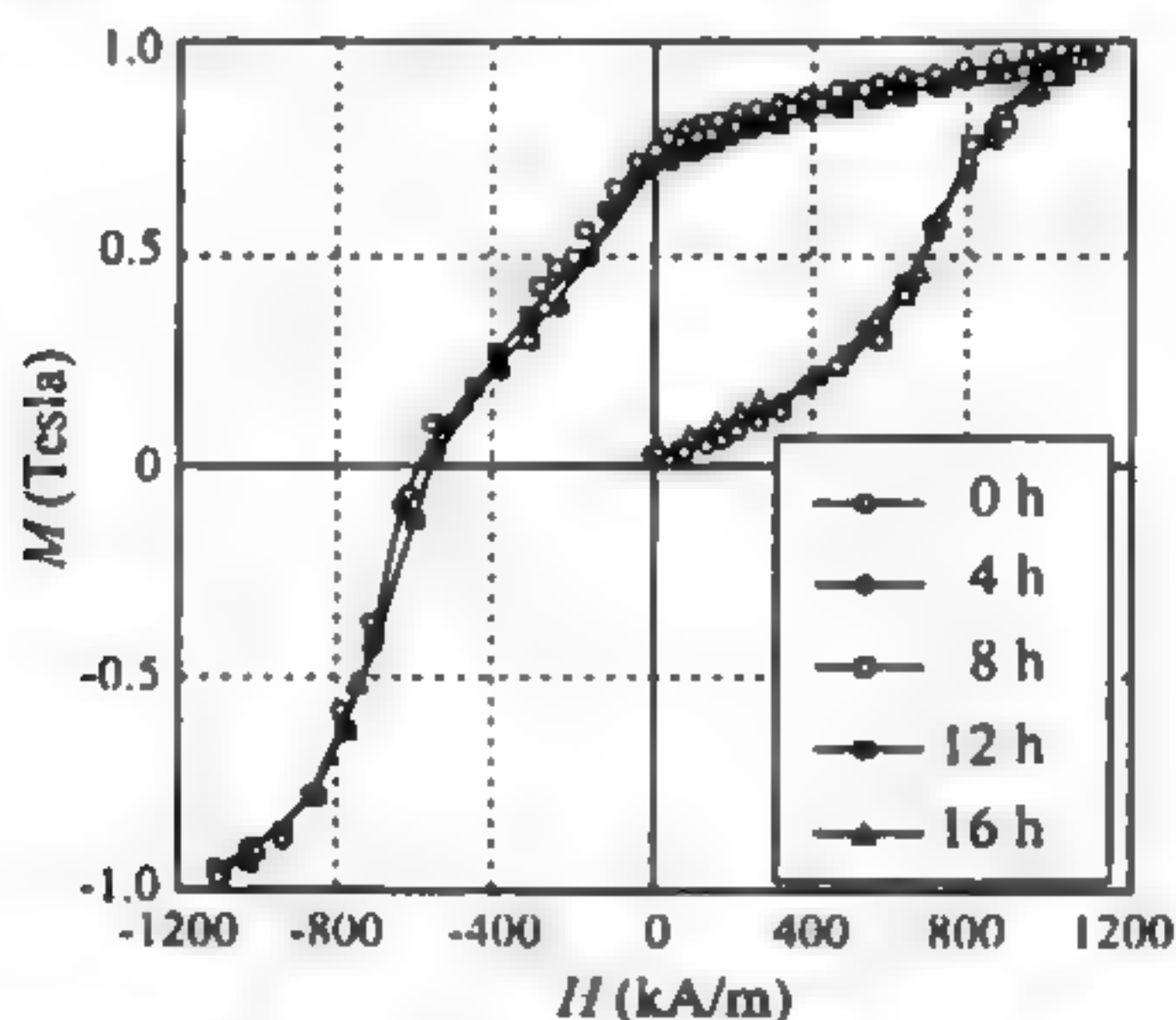
Các công đoạn chính của cả 3 loại, ly tâm (a), đơn trục (b) và 2 trục (c) là hỗn hợp kim loại với nhiệt độ thường cao hơn nhiệt độ nóng chảy của hợp kim khoảng 100°C, được khí Ar nén vào đầy dung dịch hợp kim nóng chảy phun qua vòi phun có kích thước hẹp xác định lên bề mặt của trống đồng quay (hoặc đĩa đồng quay trong trường hợp ly tâm) làm cho dung dịch hợp kim bị làm lạnh đột ngột với tốc độ khoảng 10^6K/s tạo thành các băng vật liệu ở trạng thái vô định hình và vi hạt.

Các băng Nd-Fe-B sau khi tạo ra thường tồn tại ở cả 2 dạng: vô định hình và vi hạt. Khi đo đường cong từ hóa ban đầu, đường cong khử từ luôn có dạng 2 pha, khi chế tạo nam châm từ loại nguyên liệu này sẽ cho năng lượng từ rất thấp, do vậy cần phải xử lý nhiệt để cải thiện phẩm chất từ cứng của băng. Quy trình xử lý nhiệt cần phải thực hiện trong môi trường khí bảo vệ, tránh oxy hóa. Tùy theo thành phần cụ thể của băng, điều kiện công nghệ tạo băng ta phải nghiên cứu để tìm được một quy trình xử lý nhiệt thích hợp. Các bước phải thực hiện là: băng được đưa vào buồng xử lý nhiệt trong điều kiện chân không hoặc trong môi trường khí trơ như Ar, He... Nhiệt độ xử lý nhiệt thường nằm trong khoảng 650°C÷750°C được duy trì trong thời gian ngắn để đảm bảo độ hạt của băng không lớn lên vượt quá kích thước đơn domain của vật liệu. Tùy theo vật liệu băng cụ thể, quy trình xử lý nhiệt có thể chỉ cần một bước, nhưng cũng có thể phải làm nhiều

bước. Sau khi xử lý nhiệt, băng được làm nguội thật nhanh tới nhiệt độ phòng [4.12].

4.3.2 Công nghệ chế tạo nam châm MQ1 [4.13, 4.14]

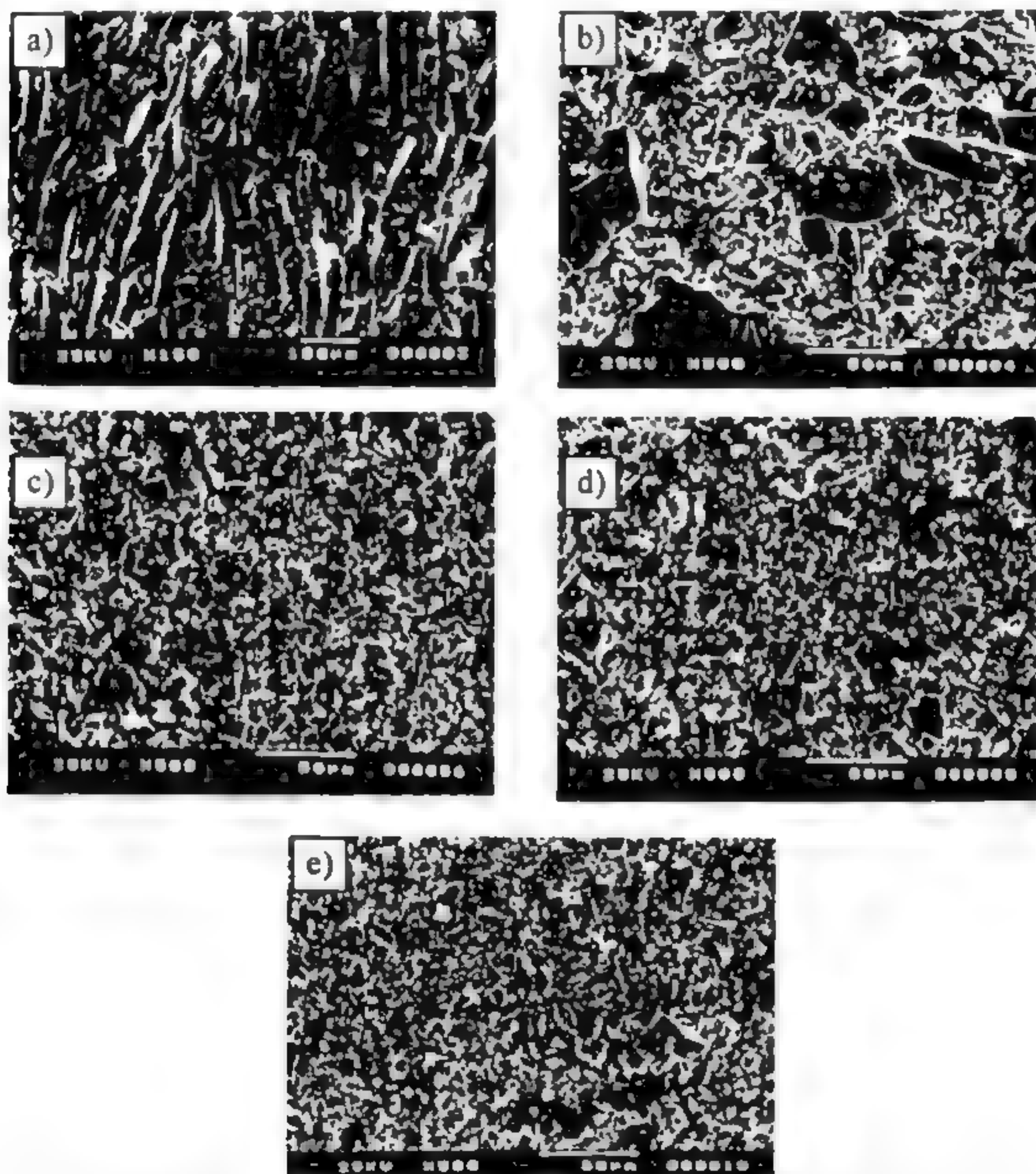
Vật liệu băng MQ1 của hãng General Motor và epoxy kết dính (loại hai thành phần) do hãng Cookson cung cấp, bột kẽm có độ hạt cỡ $50\mu\text{m}$ với độ sạch là 99,99% được chúng tôi sử dụng để nghiên cứu. Băng vật liệu MQ1 được nghiền nhỏ bằng máy nghiền bi với khối lượng mẫu mỗi lần là khoảng 30 gam với thời gian nghiền thay đổi từ 0, 4, 8, 12, 16 giờ. Bột vật liệu được trộn với chất kết dính theo tỉ lệ: epoxy 2% trọng lượng và bột MQ1 là 98% trọng lượng hoặc bột kẽm với tỉ lệ 10% hoặc 15% trọng lượng. Hỗn hợp bột- chất kết dính được đưa vào khuôn ép không định hướng với áp suất ép 5 tấn/cm^2 , sau đó được gia nhiệt để hoá cứng ở 125°C trong 1 giờ.



Hình 4.26. Sự phụ thuộc của từ độ vào từ trường của mẫu băng ở các thời gian nghiền khác nhau [4.13]

Với các mẫu dùng bột kẽm, kỹ thuật ép đặc biệt với cơ cấu một chày ép và khuôn ép quay theo hai chiều ngược nhau nhằm tác dụng lực ép đều trên toàn bộ khối bột vật liệu đã được áp dụng với lực ép không đổi hoặc là 40 bar hoặc là 20 bar trong suốt quá trình ép. Các đặc trưng về độ hạt được xác định thông qua các ảnh SEM, tính chất từ của vật liệu và các nam châm được xác định bằng từ kế mẫu rung (VSM) và từ trễ kế. Epoxy kết dính được nghiên cứu đặc trưng

polymer bằng phép đo DSC. Khối lượng riêng của các mẫu được xác định bằng phương pháp cân thủy tĩnh và độ xốp của mẫu được xác định bằng tỉ số giữa mật độ khối của mẫu và mật độ khối của vật liệu Nd-Fe-B.



Hình 4.27. Ảnh SEM của các mẫu với thời gian nghiền là (a) 0 giờ, (b) 4 giờ, (c) 8 giờ, (d) 12 giờ, (e) 16 giờ [4.13]

Từ kết quả ảnh SEM (hình 4.27) của các bột MQ1 với thời gian nghiền khác nhau cho thấy: các dải băng vật liệu ban đầu có kích thước dài khoảng 100 μm đến 500 μm và dày 20 μm . Các băng sau khi

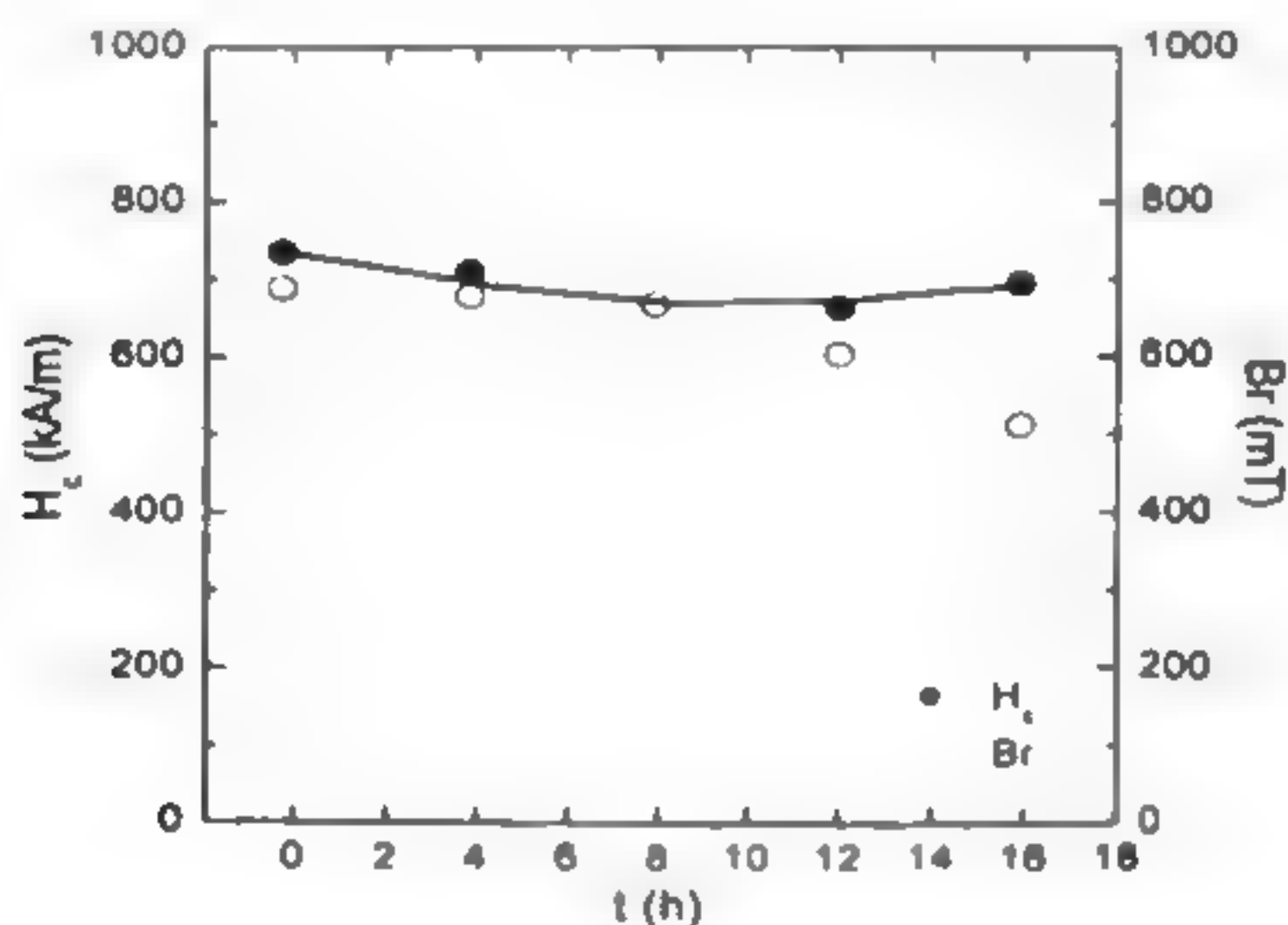
nghiền 4 giờ kích thước dài khoảng 100 μm đến 500 μm và có nhiều hạt bột cỡ 10 μm đến 50 μm . Với thời gian nghiền là 8 giờ, ta thấy còn một ít dải băng với kích thước khoảng 40 μm đến 50 μm và có nhiều hạt bột cỡ 10 μm đến 40 μm . Sau khi nghiền 12 giờ, các dải băng còn rất ít chủ yếu là các hạt bột có kích thước vào khoảng 3 μm đến 40 μm . Sau khi nghiền 16 giờ, các dải băng biến mất chỉ còn các hạt bột với kích thước vào khoảng 1 μm đến 20 μm .

Bảng 4.14. Các thông số H_c , B_r , $(BH)_{\max}$ và khối lượng riêng ρ của các mẫu nam châm kết dính [4.13]

Mẫu	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$B_r(\text{mT})$	$H_c(\text{kA/m})$	$(BH)_{\max}(\text{kJ/m}^3)$
Epoxy	1,10			0
TB1	3,20	250	680	20
TB2	4,40	420	670	37
TB3	4,60	500	700	45
TB4	5,70	650	720	67
TB5	5,90	660	730	73
TB6	5,95	665	660	65
TB7	6,10	655	667	75
TB8	6,20	660	700	69
TB9	6,35	700	720	78
TB10	6,40	720	705	82
TB11	6,50	730	680	83
TB12	6,55	750	695	85

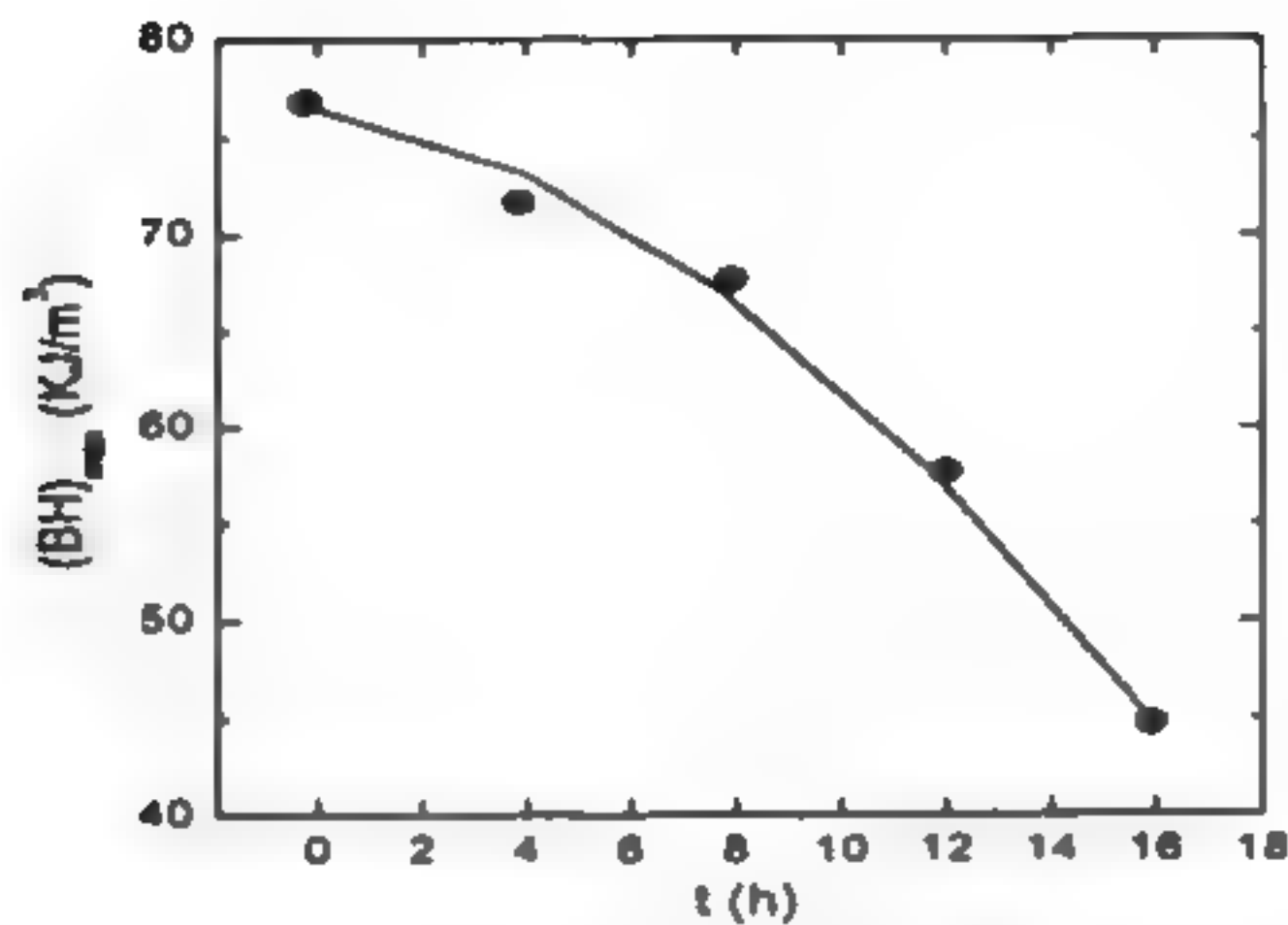
Các nam châm kết dính dùng vật liệu MQ1 chưa nghiền được trộn với chất kết dính theo các tỉ phần khác nhau, được ép và nạp từ trong cùng một chế độ cho ta một loạt các nam châm kết dính với khối lượng riêng khác nhau. Các thông số từ cứng của nam châm phụ thuộc vào khối lượng riêng được liệt kê trong bảng 4.14.

Có thể thấy, cảm ứng từ dư B_r tỉ lệ tuyến tính theo khối lượng riêng có dạng hàm $Y=Ax+b$. Trong khi đó, lực kháng từ H_c của các nam châm thẳng giáng quanh một giá trị nào đó không thay đổi theo khối lượng riêng của mẫu. Kết quả này hoàn toàn có thể hiểu được bởi vì giá trị B_r phụ thuộc chủ yếu vào lượng vật liệu MQ1 có trong nam châm còn lực kháng từ H_c lại phụ thuộc vào chính độ hạt tinh thể, cấu trúc biên hạt, dị hướng từ của vật liệu mà không phụ thuộc vào số lượng vật liệu chứa trong mẫu. Tích năng lượng cực đại của các nam châm $(BH)_{\max}$ phụ thuộc vào khối lượng riêng là một hàm không tuyến tính có dạng $Y=a/X^2$. Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian nghiền lên tính chất từ cứng của vật liệu, một loạt mẫu nam châm kết dính đã được chế tạo với cùng một chế độ công nghệ sử dụng các bột MQ1 với thời gian nghiền khác nhau. Độ xốp của các mẫu được xác định là 6,2%, 7%, 8.5%, 11.5% và 15% tương ứng với thời gian nghiền là 0, 4, 8, 12 và 16 giờ.



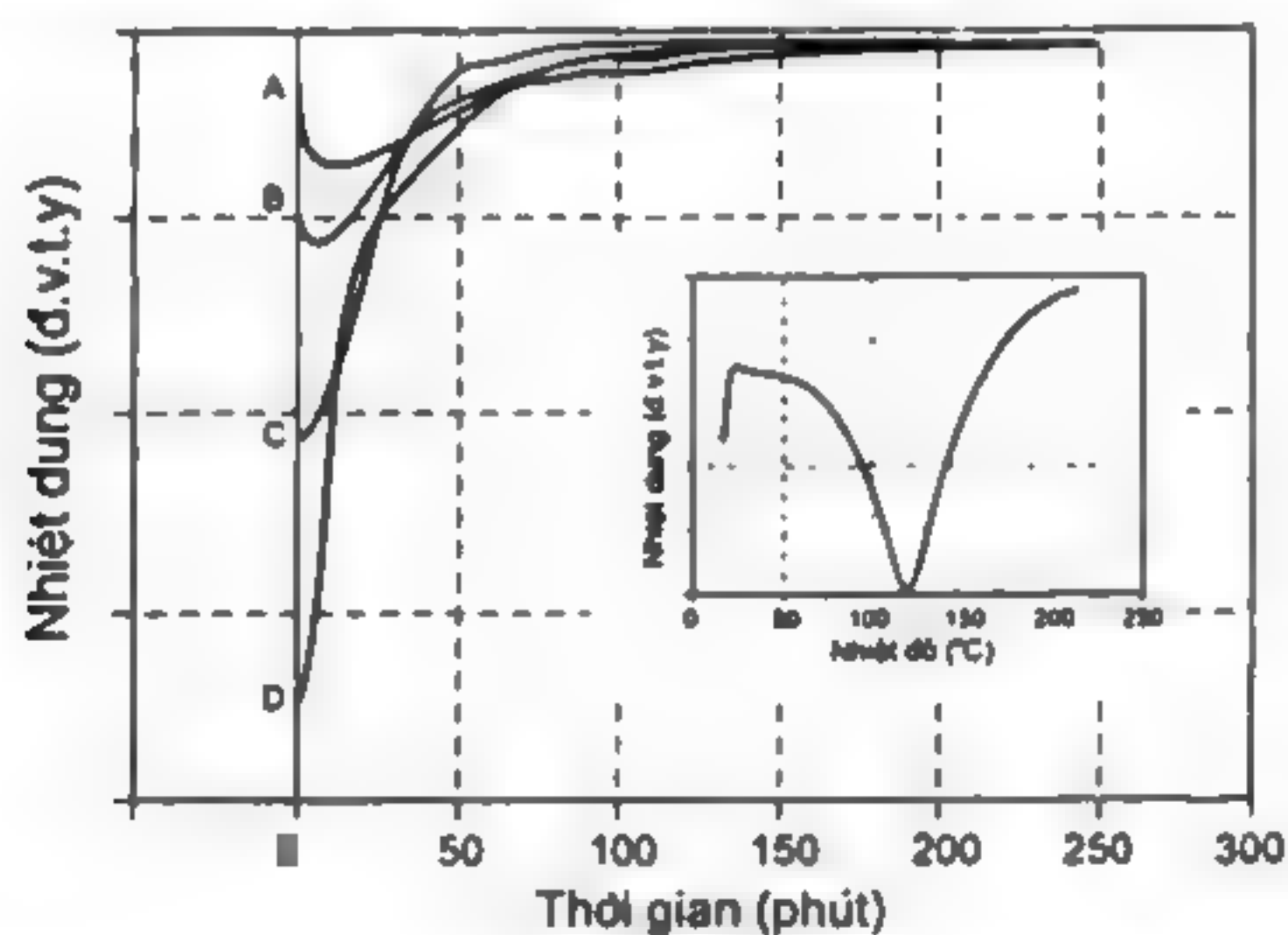
Hình 4.28a. Lực kháng từ và cảm ứng từ dư của mẫu nam châm kết dính (được chế tạo cùng một chế độ) phụ thuộc thời gian nghiền [4.13]

Hình 4.28 đưa ra sự phụ thuộc các tham số từ cứng vào thời gian nghiền. Có thể thấy rõ rằng, lực kháng từ H_c thay đổi nhỏ nhưng cảm ứng từ dư B_r và tích năng lượng cực đại $(BH)_{\max}$ giảm mạnh là do độ xốp của mẫu tăng và thời gian nghiền lâu làm tăng mức độ ôxy hoá của vật liệu.



Hình 4.28b. Tích năng lượng cực đại của mẫu nam châm kết dính (được chế tạo cùng một chế độ) phụ thuộc thời gian nghiền [4.13]

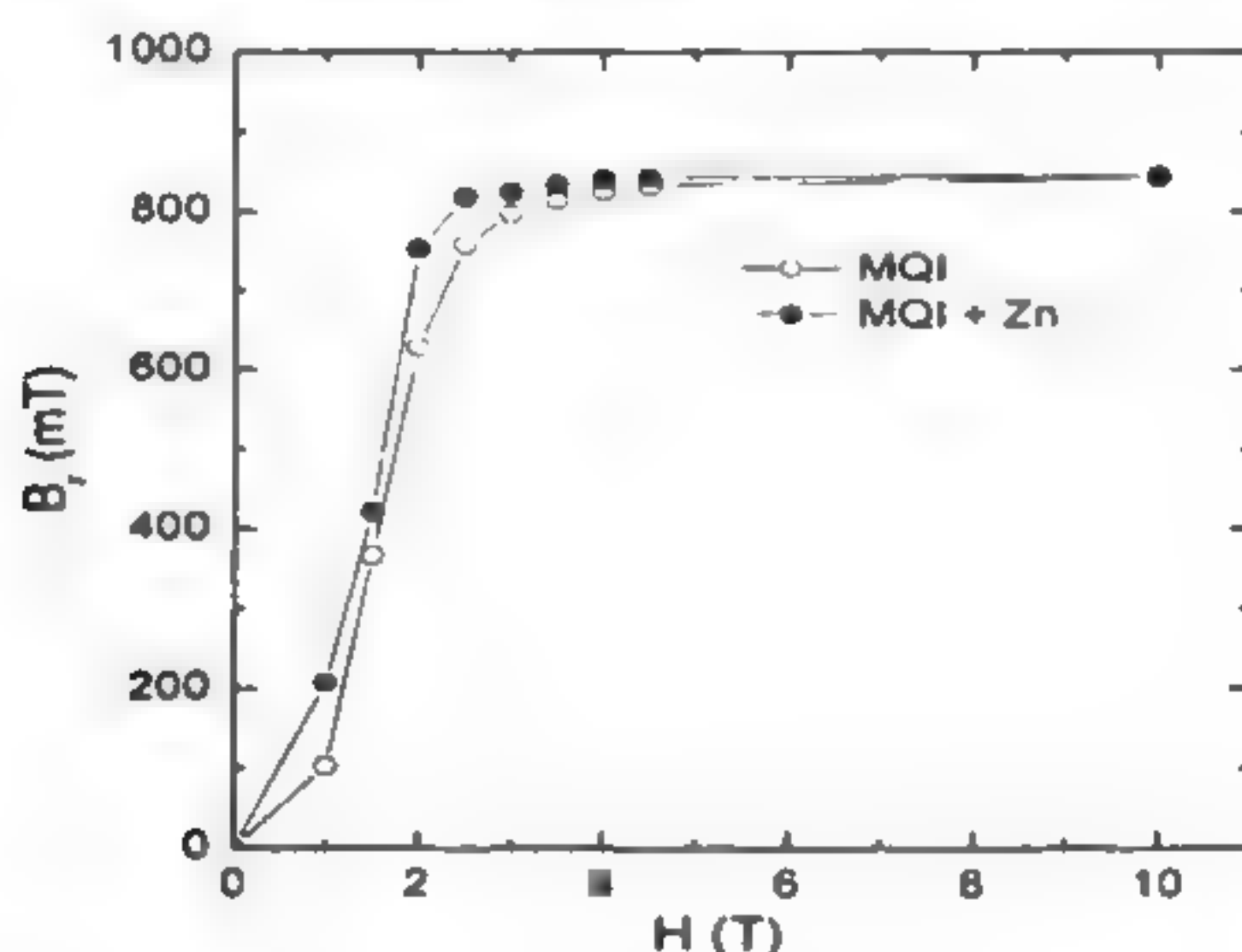
Phản ứng polymer hoá của chất kết dính được khảo sát bằng phương pháp DSC (loại Perkin-Elmer Differential Scanning Calorimeter, model 2c) với khối lượng mẫu là 20mg và được quét theo chế độ tự động từ nhiệt độ phòng lên tới 215°C.



Hình 4.29. Đường cong DSC của mẫu epoxy[4.13]

Hình 4.29 (hình trong khung nhỏ) đưa ra kết quả đo cho thấy một đỉnh toả nhiệt lớn và rộng trong phạm vi từ 60°C tới 200°C với giá trị cực đại ở quanh 120°C liên quan tới quá trình polymer hoá của vật liệu. Hình 4.29 là các đường cong DSC của mẫu kết dính theo thời gian tại các nhiệt độ khác nhau a) 57°C, b) 67°C, c) 77°C và d) 87°C. Nhận thấy, nhiệt độ càng cao thì đỉnh cực đại càng cao và hẹp cho thấy phản ứng xảy ra mạnh hơn và nhanh hơn ở nhiệt độ cao hơn. Từ

các kết quả này cho phép chúng tôi lựa chọn nhiệt độ hoá cứng của các nam châm như đã nêu ở trên. Để tăng cường mật độ khối của vật liệu và tìm kiếm các chất kết dính khác, một loạt mẫu nam châm kết dính dùng bột kẽm đã được khảo sát. Các thông số công nghệ và các thông số từ của các mẫu đã được liệt kê trong bảng 4.15. Nhận thấy, trong nhiều mẫu, mật độ khối đã tăng làm cho giá trị B_r cũng tăng so với mẫu TB12 là mẫu nam châm kết dính dùng epoxy tốt nhất chúng tôi đã tạo được. Cột B_r tăng cường tính theo phần trăm là so sánh với giá trị $B_r=850\text{mT}$ cao nhất của các nam châm kết dính MQ1.



Hình 4.30. Sự phụ thuộc của B_r vào từ trường từ hóa của mẫu MQ1 và MQ1+Zn [4.13]

Tóm lại, ta có thể kết luận là thời gian nghiên không làm thay đổi tính chất từ nội tại của vật liệu làm nam châm. Để nâng cao tích năng lượng cực đại, vấn đề quan trọng là nâng cao B_r tức là tăng mật độ khối của nam châm bằng việc chọn tỉ phần chất kết dính, chế độ ép thích hợp và từ trường nạp từ ít nhất phải là 4 Tesla. Bột Zn thay cho epoxy làm tăng mật độ khối, cảm ứng từ dư, lực kháng từ và cơ tính của nam châm nhưng không làm tăng tích năng lượng cực đại. Các nam châm dùng bột Zn dễ từ hoá hơn.

Các nghiên cứu chế tạo nam châm loại MQ1 từ nguyên liệu MQ1 do Trung Quốc sản xuất cũng đã được chúng tôi thực hiện.

Bảng 4.15. Các thông số từ và khối lượng riêng của các mẫu kết dính dùng bột kẽm (Zn) [4.13]

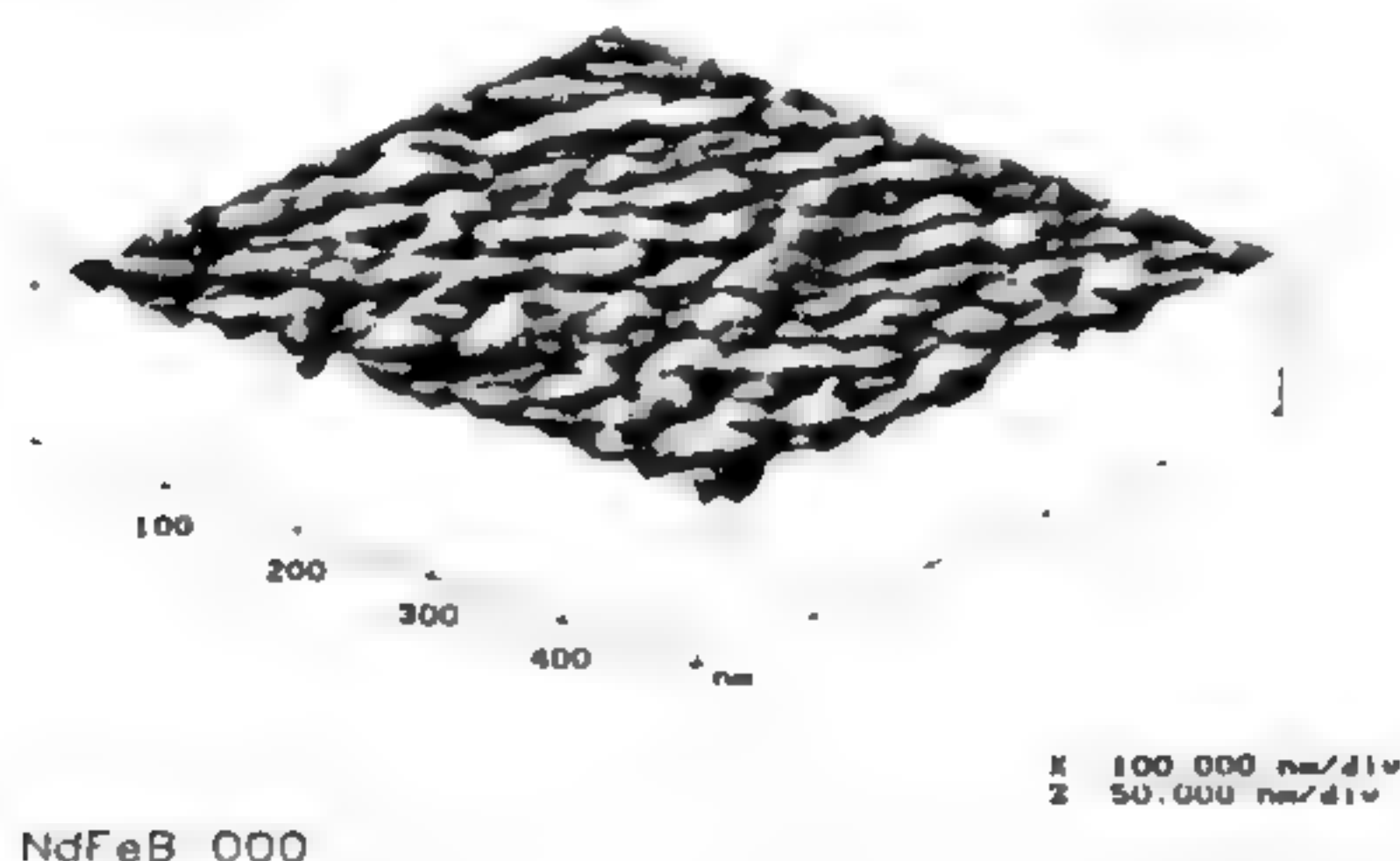
Mẫu	%Zn	Áp suất ép(bar)	ρ (g/cm ³)	B_r (mT)	B_r tăng cường (%)	MH_c (kA/m)	$(BH)_{max}$ (kJ/m ³)
TZn2	10	40	6,402	867,9	2,10	762	75,6
TZn3	10	40	6,59	845,0	- 0,59	747	77,2
TZn5	10	40	6,61	841,8	- 0,96	762	78,0
TZn17	10	40	6,60	855,0	0,58	756	77,5
TZn18	10	20	6,33	880,7	3,61	771	75,3
TZn19	10	20	6,38	867,7	2,08	767	74,6
TZn20	10	20	6,40	860,6	1,25	769	74,0
TZn22	10	20	6,42	867,4	2,05	764	75,2
TZn23	15	40	6,82	869,2	2,26	773	76,7
TZn24	15	20	6,97	838,4	- 1,36	768	74,6
TZn25	15	20	6,70	859,1	1,07	766	72,6
TZn26	15	20	6,58	856,9	0,81	764	69,9
TZn27	15	20	6,50	852,4	0,28	767	67,4
TZn28	15	20	6,52	857,6	0,89	763	68,8
TZn30	15	40	6,76	807,2	- 5,04	769	71,1
TZn32	15	40	6,89	784,5	- 7,70	744	69,4
TB12			6,55	750		695	85

4.3.3 Nam châm MQ1 từ nguyên liệu Trung Quốc

Vật liệu ban đầu là băng (ribbon) của Trung quốc có thành phần $Nd_{14}Fe_{80}B_6$ (trong đó có 2% chất phụ gia) được phun trên trống đồng đơn trục với tốc độ 25m/s và có chiều dày là 35 μ m. Mẫu băng sáng bóng (không gỉ) mặc dù để ngoài không khí trong thời gian dài (2 năm).

Phân tích nhiễu xạ tia X mẫu băng cho ta thấy băng có thành phần đa pha, pha chính là $Nd_2Fe_{14}B$, vạch α - Fe rất yếu chứng tỏ có tỷ phần rất ít. Độ rộng và độ cao (so với độ nhấp nhô của nền) của các

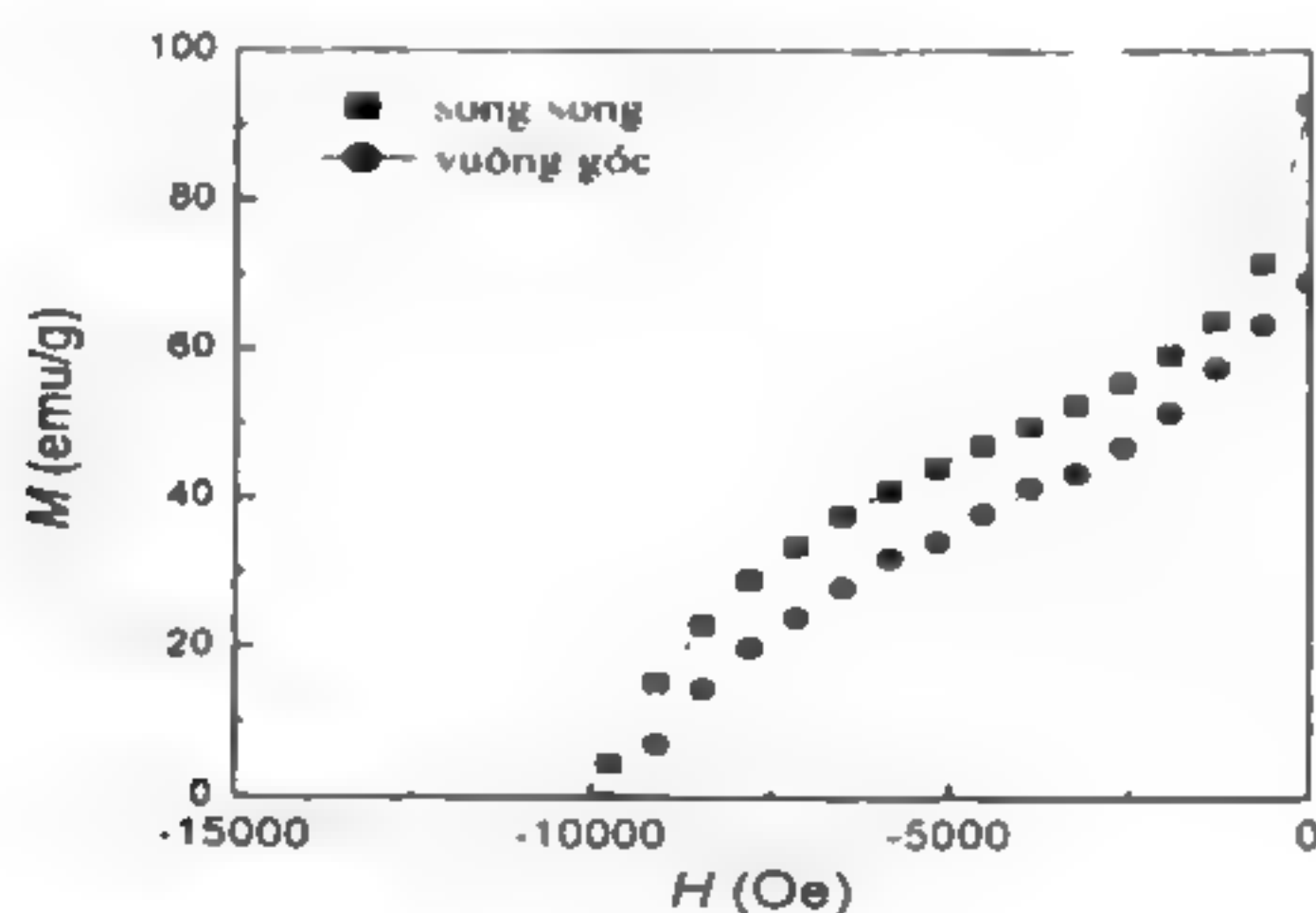
vạch $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ cho thấy các hạt tinh thể còn rất nhỏ. Chụp ảnh AFM đối với mẫu băng cho hình ảnh của bề mặt như trên hình 4.31. Với ảnh AFM nhận được có thể chưa đánh giá hoàn toàn chính xác kích thước của các hạt tinh thể, song có thể đánh giá định tính cho thấy các hạt còn ở cấu trúc nano (cỡ 30nm). Điều này khá phù hợp với kết quả phân tích nhiễu xạ tia X.



Hình 4.31. Ảnh AFM bề mặt của mẫu băng [4.12]

Khảo sát tính chất từ của băng

Đường cong từ trễ mẫu băng được đo bằng từ kế mẫu rung VSM có từ trường cực đại 1,3T theo các phương song song và vuông góc với mặt băng. Mẫu trước khi đo được từ hoá tới từ trường 9T bằng từ trường xung. Kết quả nhận được trên hình 4.32.



Hình 4.32. Đường cong từ trễ theo các hướng song song và vuông góc với mặt băng [4.12].

Từ đường cong trên hình 4.32 ta thấy góc phần tư thứ 2 bị lõm làm năng lượng từ $(BH)_{\max}$ rất thấp (chỉ cỡ 4MGOe) đồng thời điểm làm việc không ổn định và không thể ứng dụng được, nhất là trong các thiết bị động.

Ảnh hưởng của xử lý nhiệt đến tính chất của băng.

Từ giản đồ XRD, AFM và đường cong từ trễ ta thấy sự ảnh hưởng đến hình dạng đường cong từ trễ là do pha vô định hình còn lại trong vật liệu. Pha vô định hình là pha không có khả năng chống lại tác dụng từ trường ngoài (từ mềm) và làm giảm mạnh lực kháng từ H_c . Vì vậy việc loại bỏ pha này là rất cần thiết để tăng lực kháng từ và cải thiện hình dạng đường cong khử từ (theo hướng vuông).

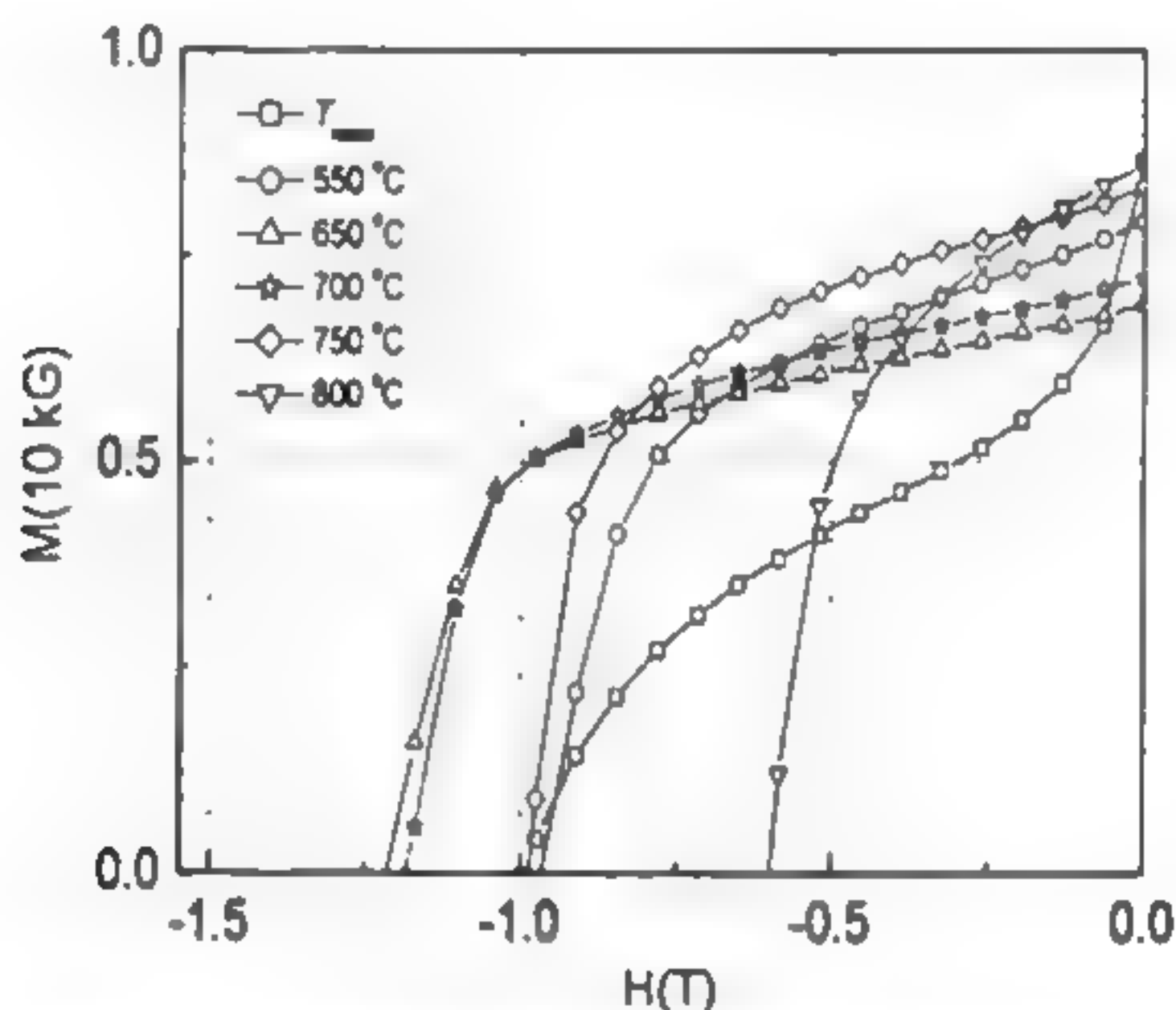
Nghiên cứu về nhiệt độ hình thành pha α -Fe và Fe_3B bằng phân tích nhiệt vi sai DTA đã cho thấy nhiệt độ chuyển pha của α -Fe là cỡ $580^{\circ}C$ còn pha Fe_3B vào cỡ $620^{\circ}C$. Pha α -Fe và Fe_3B là 2 pha từ mềm, khi kích thước hạt đủ nhỏ (cỡ $< 35nm$ là khoảng cách tương tác trao đổi) thì do tương tác trao đổi nó làm tăng mô men từ dư M_r lên đáng kể (đặc biệt là tác dụng của pha α -Fe do M_s rất lớn cỡ 2,2T) mà vẫn đảm bảo độ vuông góc ở đường cong từ trễ. Khi kích thước pha này lớn hơn khoảng cách tương tác trao đổi do đó không có tương tác từ giữa hai pha làm đường cong từ trễ bị tách làm hai pha phân biệt, một pha từ cứng và một pha từ mềm [4.12].

Như vậy việc chọn nhiệt độ và thời gian xử lý nhiệt là hết sức quan trọng, trên cơ sở các khảo sát ở trên, chế độ được chọn thí nghiệm là $550^{\circ}C$, $650^{\circ}C$, $700^{\circ}C$, $750^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ trong thời gian 15 phút. Do các băng rất mỏng nên rất dễ bị ôxy hoá, vì vậy mẫu thí nghiệm cần phải hút chân không bằng bơm khuếch tán tới áp suất tối thiểu cỡ $10^{-5}torr$.

Mẫu sau khi xử lý nhiệt được phân tích XRD, từ đó ta thấy với chế độ $550^{\circ}C$ pha α -Fe đã bắt đầu phát triển nhưng còn ở mức độ rất ít (trên vạch $44,7^{\circ}$, vạch này là một trong những vạch mạnh nhất của α -Fe), độ lớn lên của tinh thể pha 2:14:1 là không đáng kể. Tuy nhiên khi ở chế độ $\geq 650^{\circ}C$ thì cường độ các vạch của pha 2:14:1 tăng khá

rõ (sự lớn lên của tinh thể), đồng thời vách của pha α -Fe cũng mạnh lên điều đó chứng tỏ rằng cùng với sự tăng của nhiệt độ thì tỷ lượng pha này cũng tăng lên đáng kể.

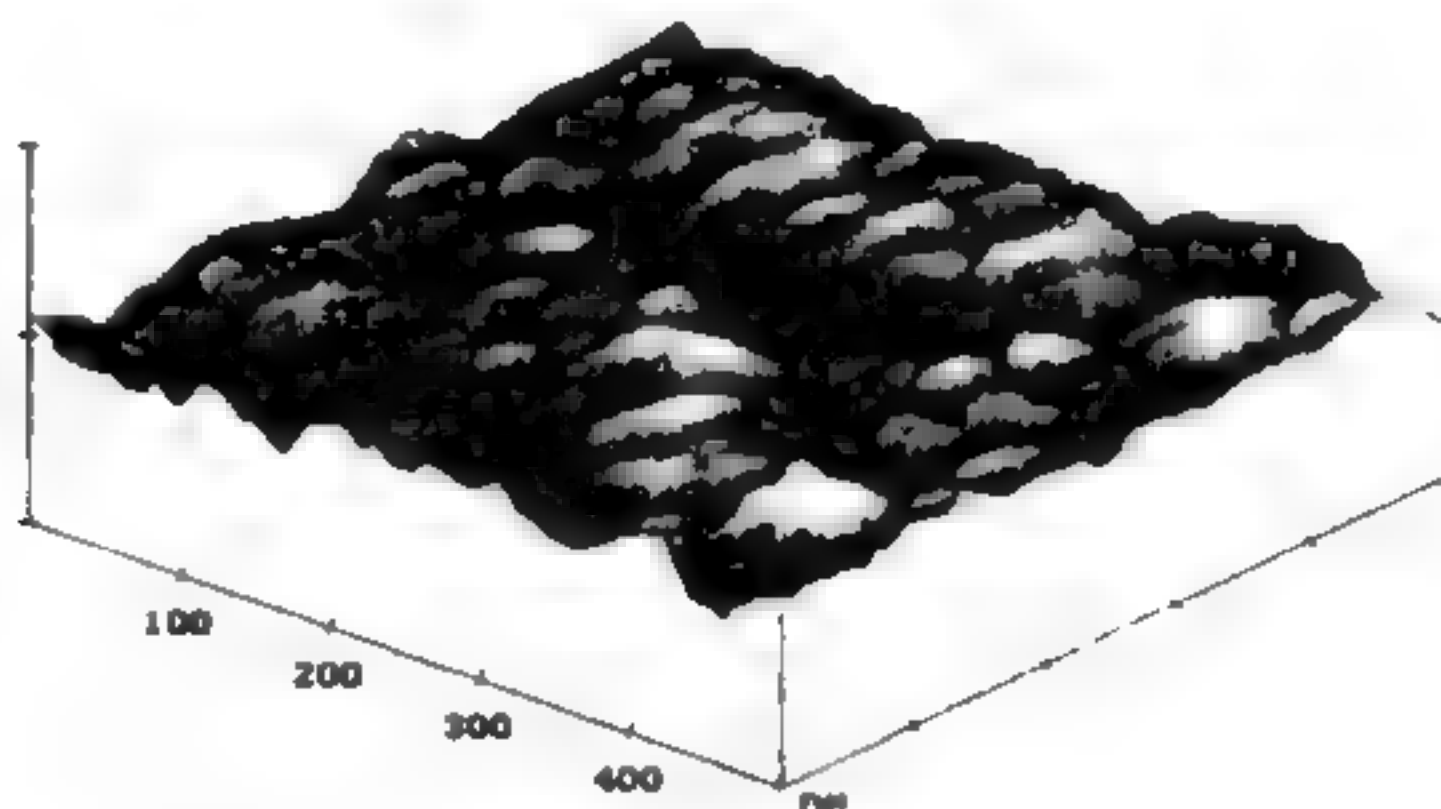
Các mẫu băng chưa xử lý và đã xử lý ở các chế độ trên được cân với khối lượng 6.10^{-4} kg và đo đường cong từ trễ trên máy VSM với từ trường cực đại 1,3 T theo phương song song với mặt băng, trước khi đo được từ hoá tới 9T kết quả được biểu thị trên hình 4.33.



Hình 4.33. Đường cong từ trễ của các mẫu băng theo phương song song với mặt băng ở chế độ xử lý nhiệt khác nhau (T_{room} = chưa xử lý) [4.12]

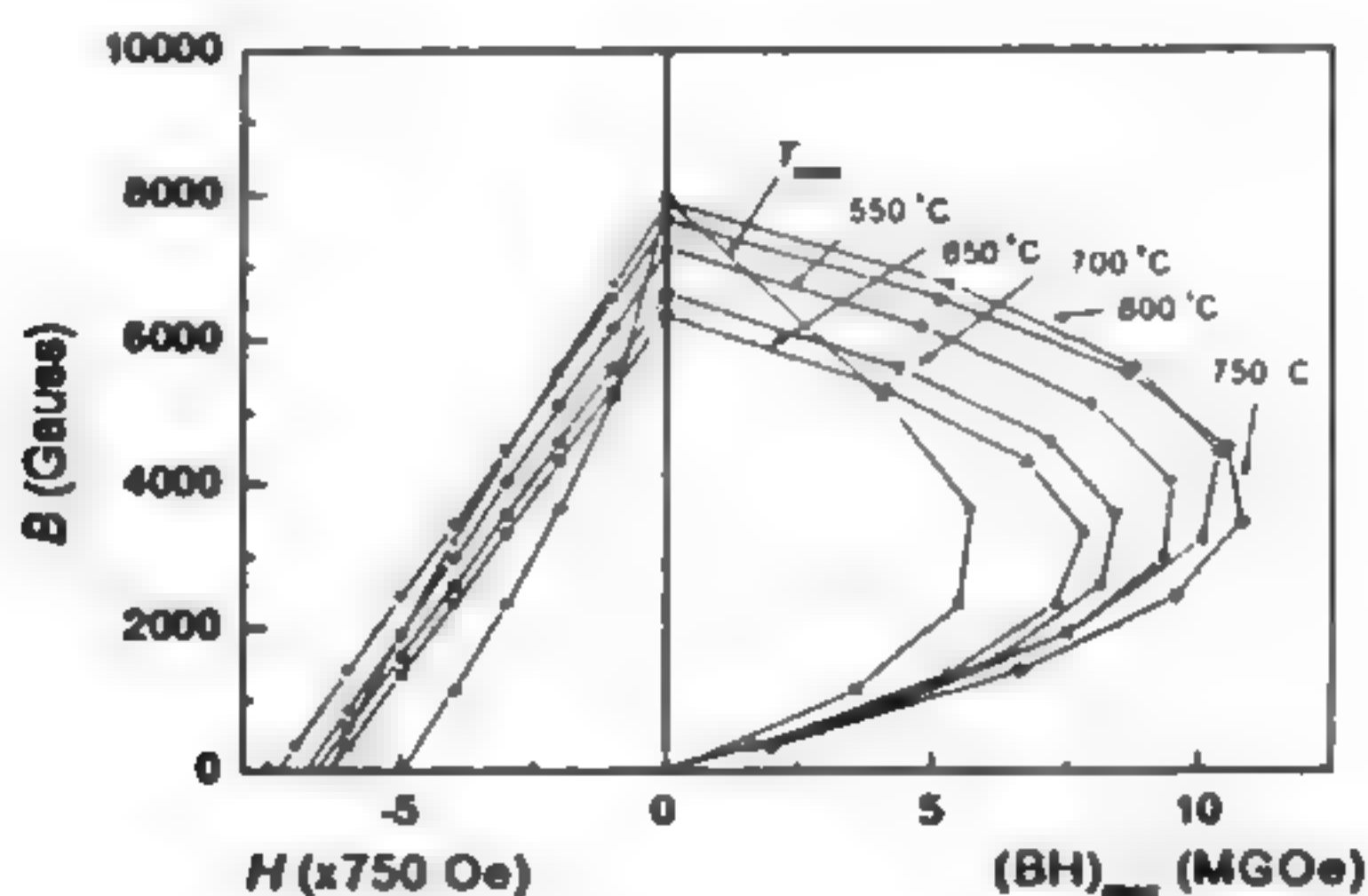
Từ hình 4.33 ta thấy khi tăng nhiệt độ xử lý lên 700°C thì H_c tăng, B_r giảm còn khi tăng tiếp lên 750°C và 800°C thì xu hướng lại ngược lại, tức là B_r tăng còn H_c lại giảm. Điều này có thể giải thích như sau: ban đầu băng chứa lượng pha vô định hình khá lớn và kích thước các hạt nano rất nhỏ hơn khoảng cách tương tác trao đổi ($\sim 35\text{nm}$) do đó lực kháng từ H_c nhỏ. Khi tăng nhiệt độ xử lý, phần pha vô định hình bị tinh thể hoá, các hạt vi tinh thể lớn lên làm tăng H_c và B_r giảm một chút do pha vô định hình mất đi còn pha α -Fe mới sinh ra với tỷ lượng còn thấp và B_r giảm theo độ tăng của kích thước hạt. Tuy nhiên khi nhiệt độ xử lý quá 700°C thì lượng α -Fe đủ lớn để làm tăng

B_r lên đáng kể còn H_c giảm có thể do nhiều nguyên nhân trong đó có nguyên nhân của sự giảm số lượng các tâm pinning [4.12].



Hình 4.34. Ảnh AFM mẫu băng xử lý ở 750°C [4.12]

Ảnh AFM của mẫu xử lý nhiệt ở 750°C đưa ra trong hình 4.34. Từ hình 4.34 ta thấy rõ sự lớn lên của tinh thể sau khi xử lý nhiệt (so với hình 4.31).



Hình 4.35. Đường cong $B(H)$ và $(BH)_{\max}$ của các chế độ xử lý nhiệt [4.12]

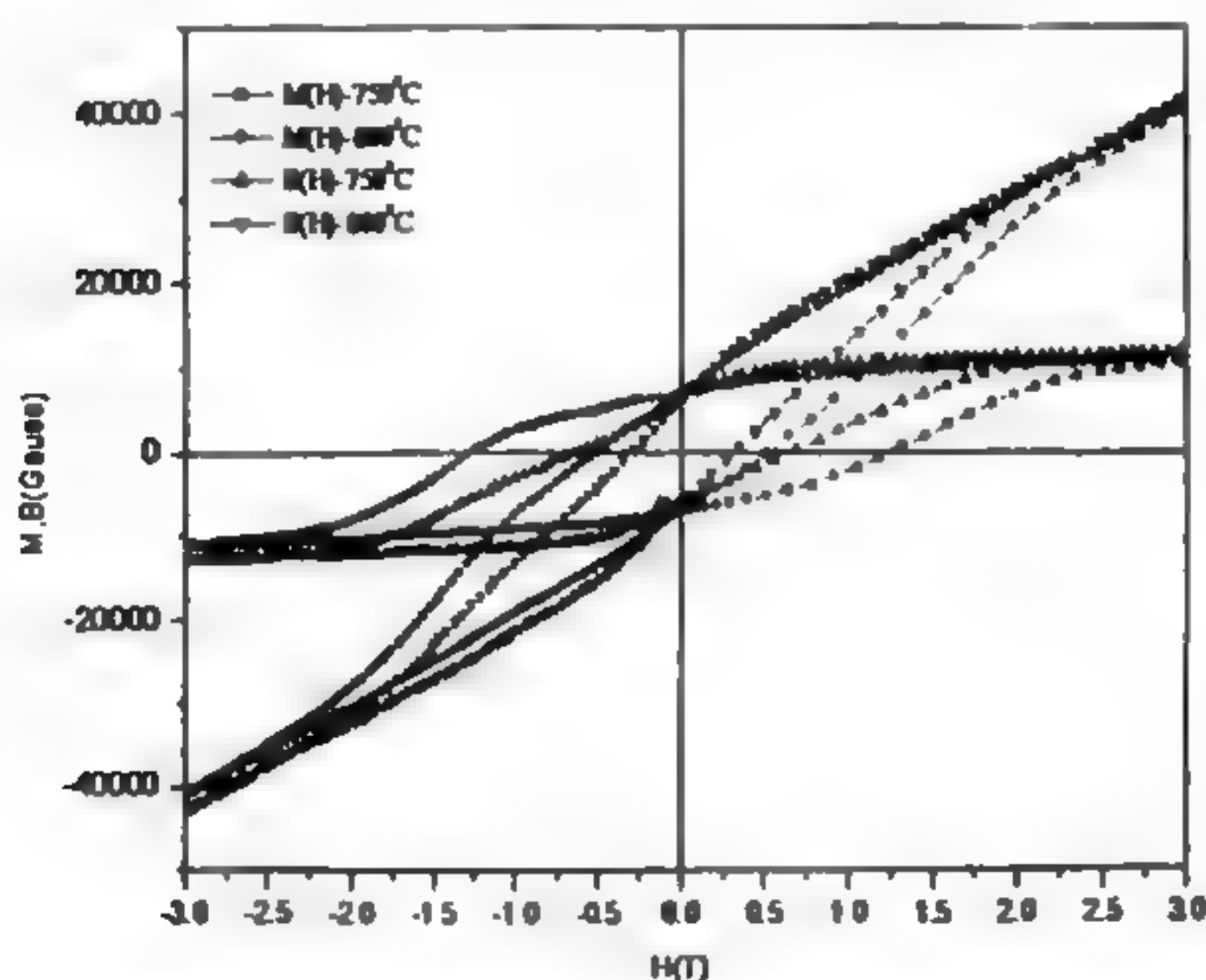
Vẽ lại các đường cong trên hình 4.33 theo $B(H)$ và $(BH)_{\max}$ ta được hình 4.35. Từ hình 4.35, có thể thấy chế độ xử lý nhiệt cho năng lượng từ tốt nhất ($(BH)_{\max}$ cỡ 10,5 MGOe là ở 750°C . Duy trì nhiệt độ ở các chế độ 700°C , 750°C , 800°C thay đổi thời gian xử lý 5; 10; 15; 20; 25 phút, kết quả đo trên VSM cho thấy chế độ tốt nhất cho năng lượng từ cực đại $(BH)_{\max} = 11 \text{ MGOe}$ là 750°C trong thời gian là 20 phút.

Chế tạo mẫu nam châm kết dính từ băng sau khi xử lý

Băng xử lý ở chế độ 750°C được nghiền tới kích thước trung bình cỡ 130 μ m, sau đó trộn epoxy theo tỷ lệ khối lượng 1, 2, 3, 4 % ép với lực ép 5 T/cm². Các mẫu được polyme hoá ở 135°C trong thời gian 1 giờ.

Bảng 4.14. Các thông số từ cứng và tỉ trọng phụ thuộc vào tỷ lệ % epoxy [4.12]

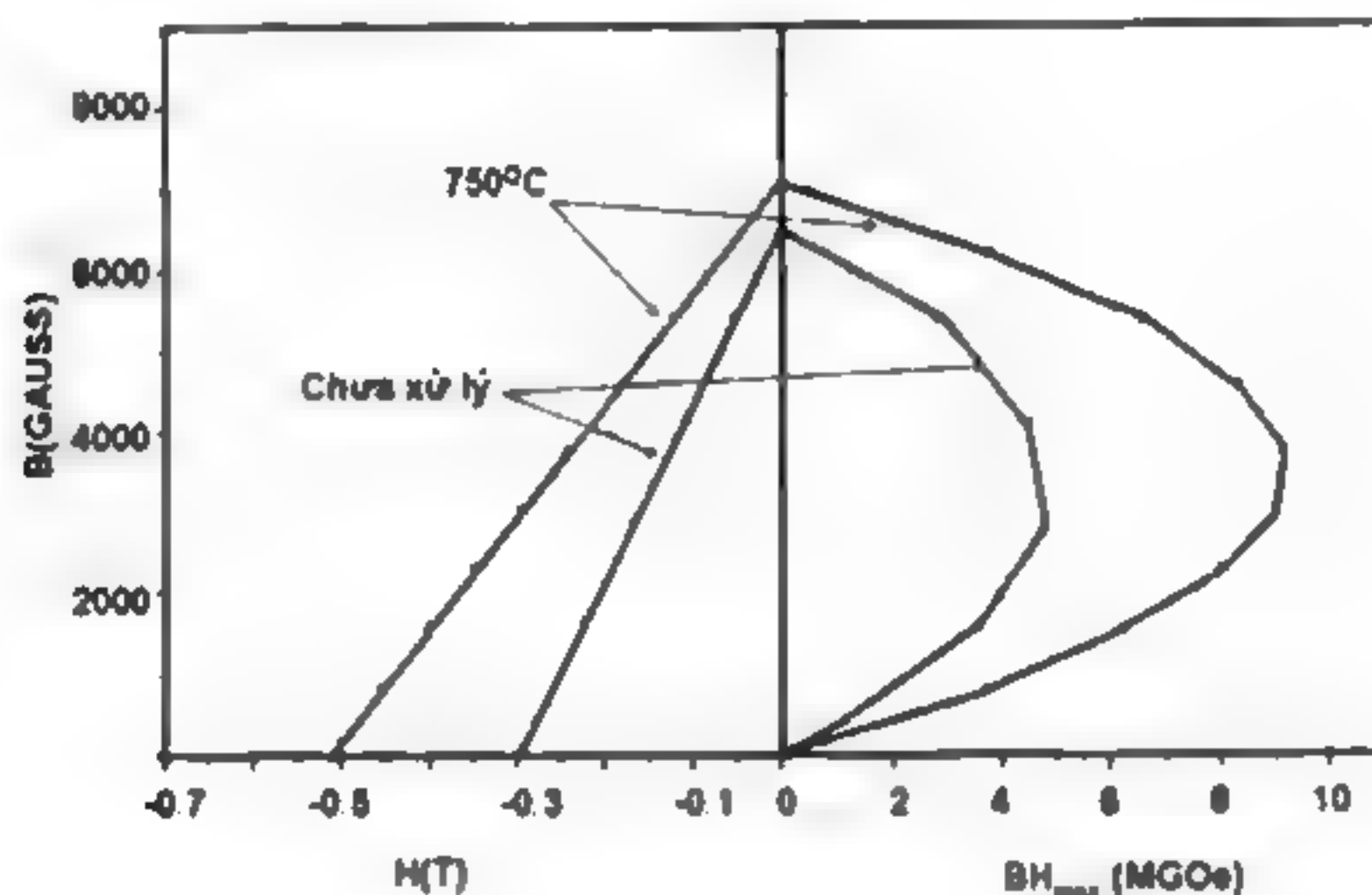
TT	% epoxy	Tỷ trọng	Độ cứng HRB	B _r (T)	H _c (T)	(BH) _{max} (MGOe)
1	0	6,20	vỡ	0,76	0,55	9,8
2	1	6,13	vỡ	0,74	0,55	9,3
3	2	6,0	38	0,72	0,54	9,0
4	3	5,93	36	0,69	0,53	8,4
5	4	5,82	34	0,65	0,53	7,2



Hình 4.36. Đường cong từ trễ của mẫu bột nam châm kết dính 2% epoxy ở chế độ xử lý nhiệt 750°C trong 20 phút và mẫu chưa xử lý [4.12]

Do tỷ trọng, độ cứng và các thông số từ băng từ trường xung tới 9T cho kết quả trên bảng 4.14. Từ bảng 4.14 ta thấy tỷ lệ epoxy trộn khoảng 2 - 3% cho giá trị độ bền và năng lượng từ hợp lý nhất cho

ứng dụng. Áp dụng công nghệ tương tự cho mẫu băng chưa xử lý với 2% epoxy, đo mẫu trên từ trường xung cả hai chế độ ta thu được đường cong từ trễ hình 4.36, đường $B(H)$ và $(BH)_{\max}$ hình 4.37, năng lượng từ $(BH)_{\max}$ của chế độ chưa xử lý đạt cỡ 4,5MGOe, còn chế độ 750°C đạt 9,0 MGOe.



Hình 4.37. Đường cong $B(H)$ và $(BH)_{\max}$ của mẫu bột nam châm kết dính 2% epoxy, xử lý nhiệt 750°C trong 20 phút và mẫu chưa xử lý [4.12]

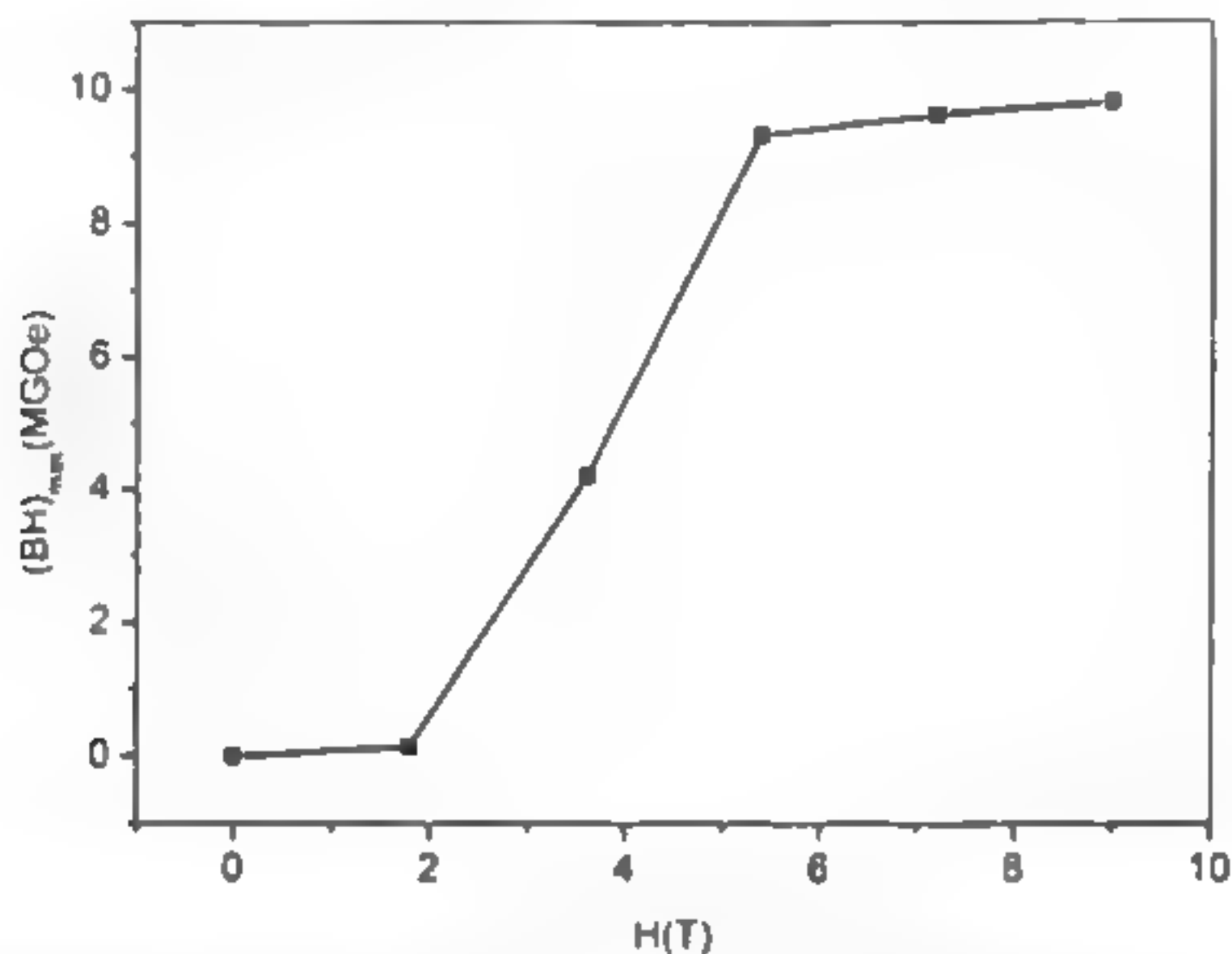
Ảnh hưởng của một số tham số đến tính chất từ của vật liệu

* Sự phụ thuộc của H_c , B_r , $(BH)_{\max}$ vào từ trường nạp.

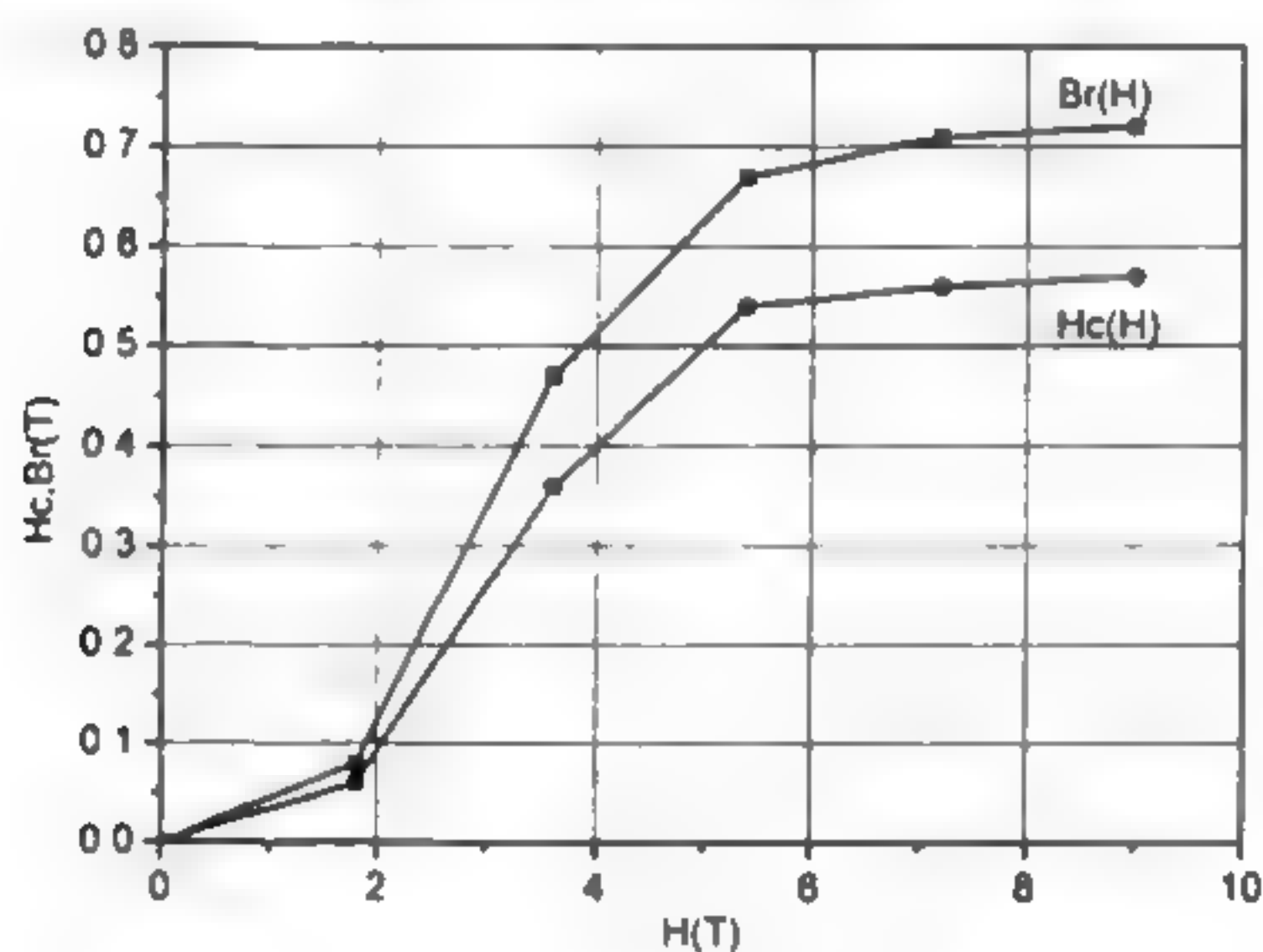
Trong thực tế chế tạo nam châm, từ trường nạp cho nam châm thường thấp hơn nhiều so với từ trường đo và càng thấp hơn so với từ trường bão hoà của vật liệu nhất là đối với vật liệu nam châm kết dính NdFeB. Việc xác định các thông số từ phụ thuộc vào từ trường nạp là rất cần thiết vì nó cho phép xác định mức độ đạt được năng lượng từ ứng với giá trị từ trường ngoài đặt vào. Mẫu hình trụ dùng để khảo sát các đặc trưng từ có kích thước: $\Phi 4$ mm, $l = 3$ mm.

Từ hình 4.38 và 4.39 ta thấy từ trường tối thiểu để nạp từ đối với vật liệu này vào cỡ 6T và từ trường bão hoà rất lớn (>10 T), trong khi với Ferit Bari từ trường bão hoà chỉ cỡ 1,5 T còn đối với mẫu NdFeB thiêu kết từ trường nạp tối thiểu chỉ cỡ 2T. Sự khó bão hoà có thể giải thích là do vật liệu MQ1 gồm các băng mỏng, ở trạng thái này liên kết từ trong vật liệu không còn là liên kết cộng tuyến nữa. Các đômen từ

có cấu trúc góc, do vậy để từ hoá chúng tới trạng thái bão hoà cần phải có từ trường định hướng cao hơn rất nhiều so với trường hợp cộng tuyến. Ngoài ra, dị hướng bề mặt của vật liệu đóng vai trò quan trọng thậm trí lớn hơn nhiều so với dị hướng từ khối cũng góp phần làm cho vật liệu khó bị từ hoá bão hoà.



Hình 4.38. Sự phụ thuộc $(BH)_{\max}$ vào từ trường nạp [4.14,4.15]

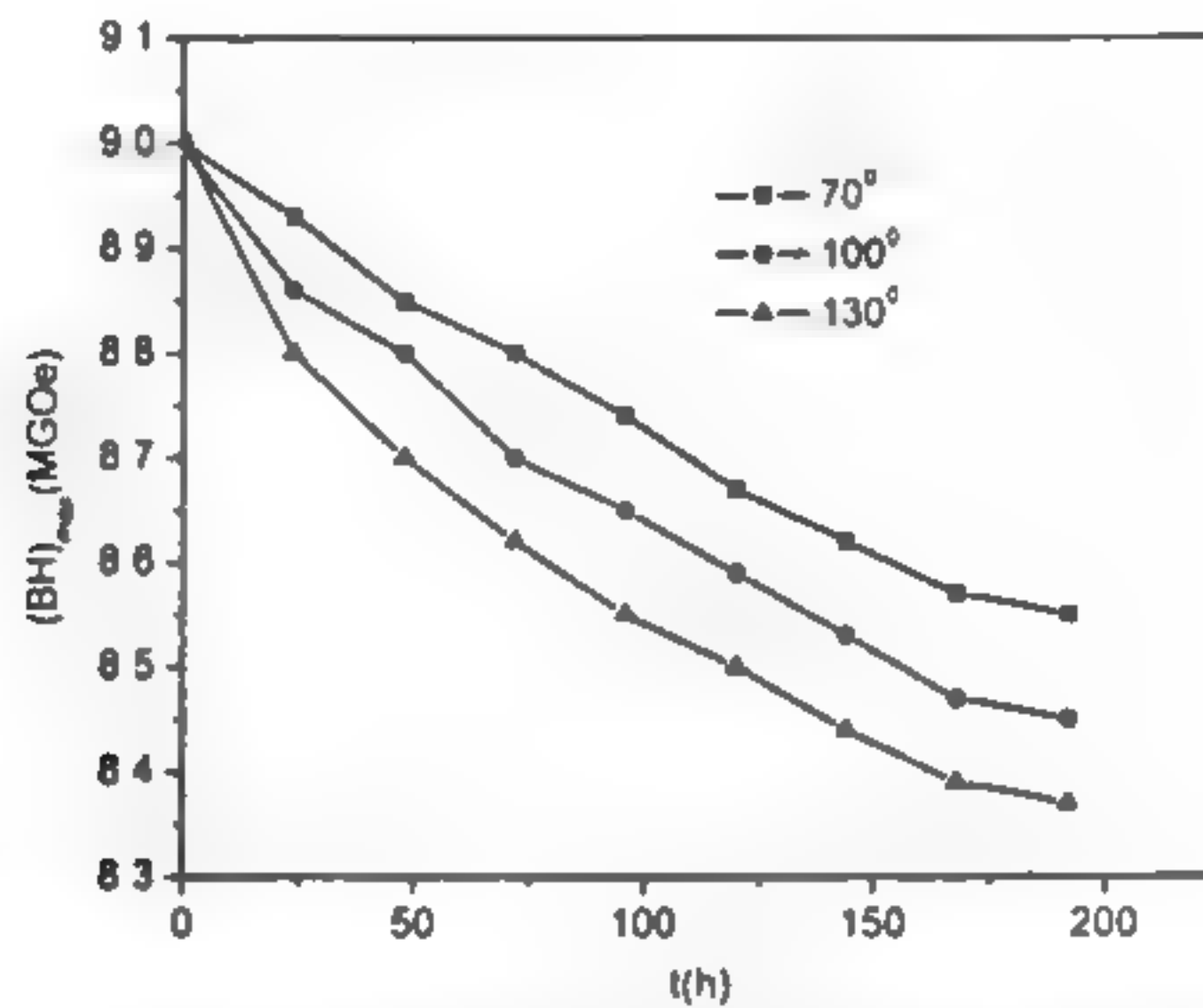


Hình 4.39. Sự phụ thuộc B_r , $H_c(\bullet)$ vào từ trường nạp [4.14,4.15]

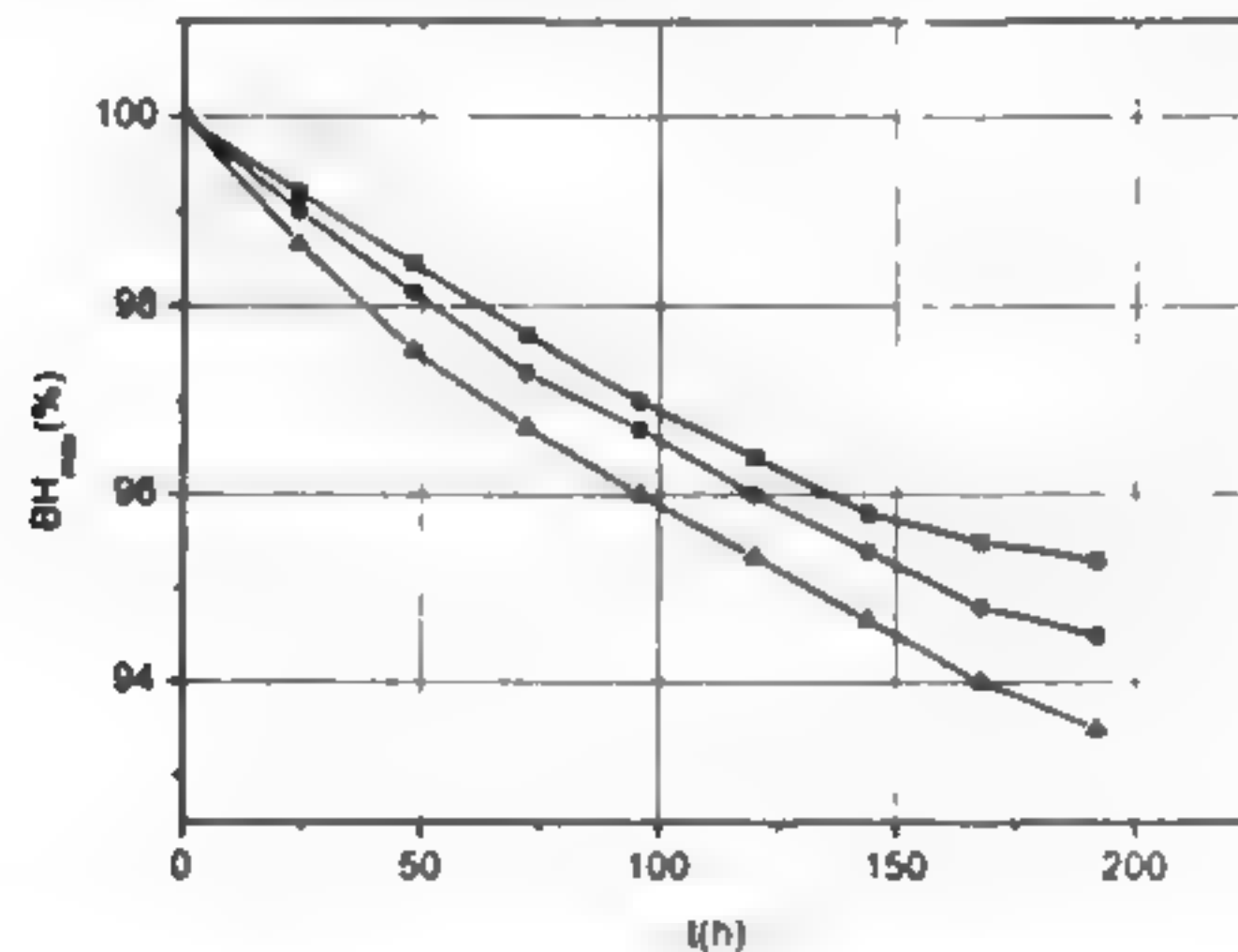
* Ảnh hưởng của môi trường đến các tính chất của vật liệu.[4.12]

+ Ảnh hưởng của nhiệt độ.

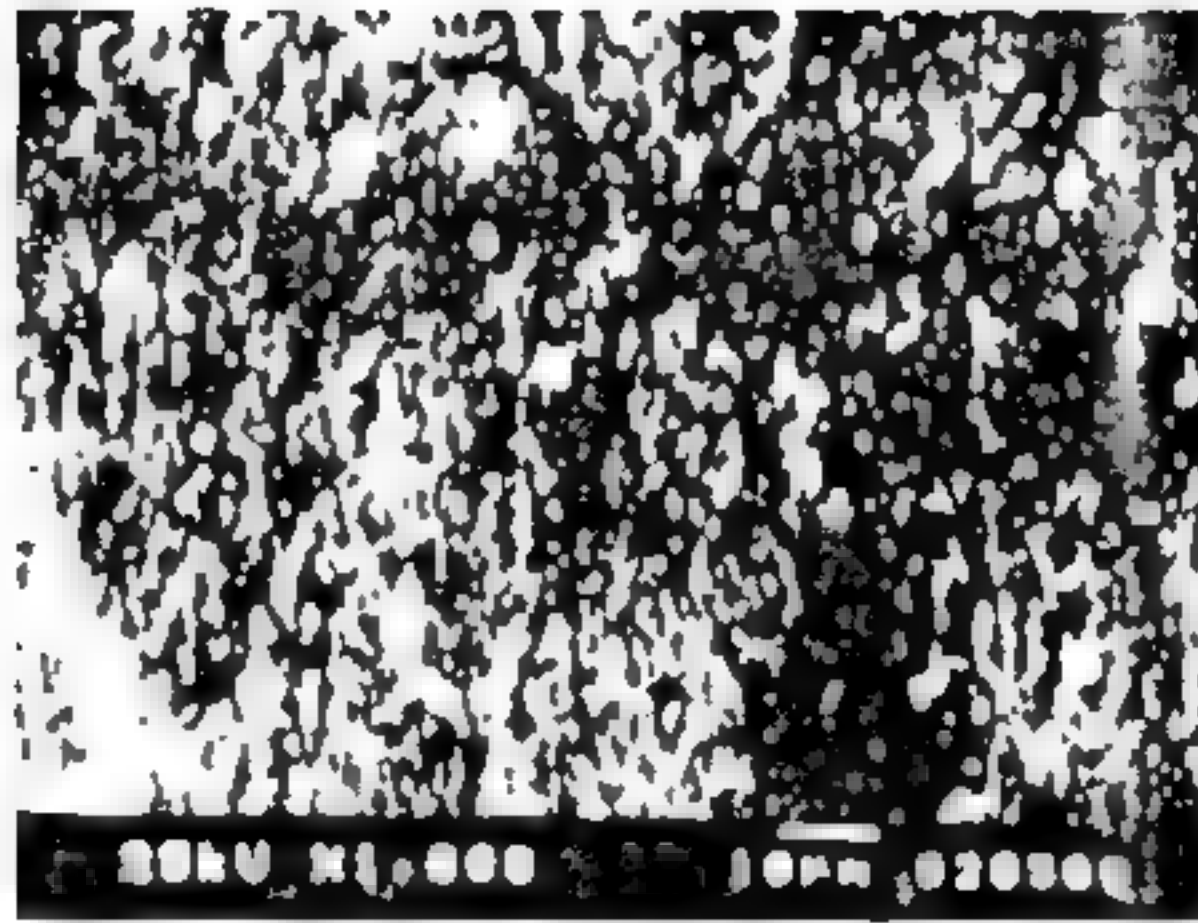
Mẫu được chế tạo theo kích thước đo ở thiết bị từ trường xung ($\Phi = 4\text{mm}$, $l = 3\text{ mm}$) sau đó phủ keo epoxy 2 thành phần với lớp phủ dày $50\text{ }\mu\text{m}$ và được ủ trong tủ sấy ở điều kiện nhiệt độ 70°C , 100°C , 130°C và độ ẩm không khí môi trường thông thường trong thời gian 200 giờ, cứ 24 giờ lấy mẫu ra và đo lại các thông số từ. Kết quả sự phụ thuộc của năng lượng từ vào thời gian và nhiệt độ được thể hiện trên hình 4.40.



Hình 4.40(a) Sự phụ thuộc của năng lượng từ vào thời gian và nhiệt độ theo giá trị tuyệt đối [4.12, 4.16]



Hình 4.40(b) Sự phụ thuộc của năng lượng từ vào thời gian và nhiệt độ theo giá trị tương đối [4.12, 4.16]



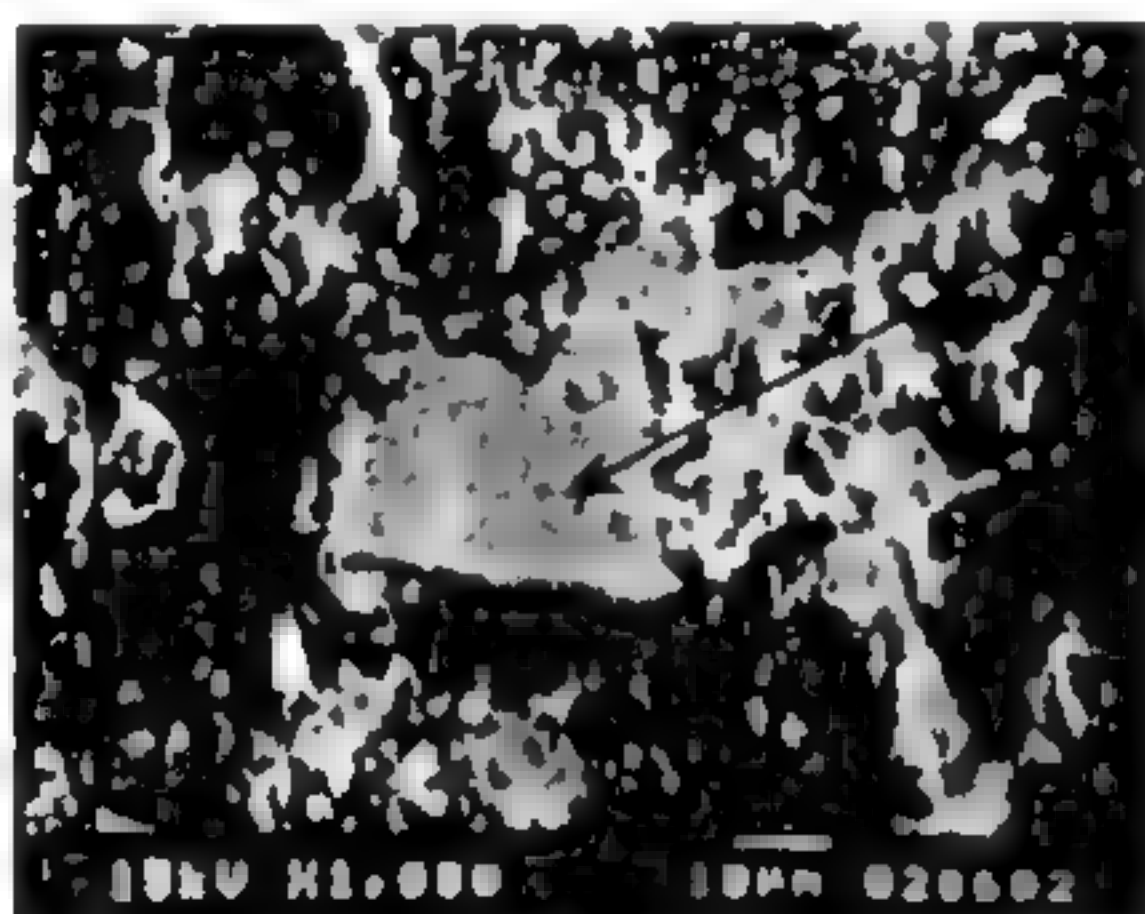
Hình 4.41. Ảnh SEM với mẫu nam châm kết dính NdFeB sau khi ủ ở nhiệt độ 130°C trong 200h ở điều kiện môi trường chân không [4.12, 4.16]

Do không đủ điều kiện để khảo sát trong thời gian dài nên việc khảo sát chỉ dừng lại ở 200 giờ, với thời gian này độ suy giảm năng lượng từ đối với các nhiệt độ 70°C, 100°C, 130°C tương ứng là 4.7%, 5.6% và 6.5%. So sánh với kết quả khảo sát trong thời gian 7000 giờ [4.17] thì độ suy giảm tối đa chỉ đến cỡ 1000 giờ, và tốc độ suy giảm năng lượng từ của vật liệu chế tạo được cũng tương đương với tác giả đã khảo sát, tức là tối đa đến 8 % đối với chế độ 100°C. Quan sát bề mặt mẫu sau khảo sát cho thấy lớp epoxy vẫn được giữ nguyên và không có dấu hiệu bị oxy hoá, bằng chứng được khẳng định trên hình 4.41. Qua đó cho thấy với các ứng dụng nam châm trong môi trường không khí, chỉ cần bảo vệ bằng một lớp epoxy là có thể đáp ứng được.

+ Ảnh hưởng của môi trường.

Để mở rộng phạm vi ứng dụng nam châm kết dính như chế tạo các roto máy phát điện chạy sức gió hoặc các thiết bị phải làm việc trong môi trường khắc nghiệt, cần phải xác định được độ ổn định cả về các tính chất cơ lý cũng như các tính chất từ của nam châm theo thời gian trong điều kiện tương tự các môi trường đó. Mẫu được khảo sát ở chế độ: nhiệt độ 80°C, độ ẩm 90%, nồng độ hơi muối 5% trong thời gian 24 h và 48 h. Quan sát bề mặt mẫu sau khi khảo sát cho thấy mẫu bị oxy hoá khá mạnh và có dấu hiệu của gỉ sắt Fe_3O_4 , chụp ảnh SEM cho thấy các hạt bị oxy hoá (vùng mũi tên chỉ) rõ ràng trên hình 4.42. Tuy mẫu bị oxy hoá bề mặt nhưng vẫn có độ liên kết tốt, mài

nhẹ hết lớp ôxy hoá và khảo sát tính chất từ của nam châm cho thấy độ suy giảm năng lượng từ tương đương với mức độ suy giảm trong trường hợp không khí thông thường ở 80°C. Điều đó cho thấy sự ảnh hưởng của môi trường nhiệt ẩm lên tính chất từ, cơ của bản thân vật liệu là không thay đổi so với điều kiện môi trường thông thường. Vấn đề đặt ra là phải tìm lớp bảo vệ thích hợp, theo các nghiên cứu của nhiều tác giả cho thấy để bảo vệ các loại nam châm đất hiếm trong môi trường muối, axit ... thì cần phải phủ một lớp sơn epoxy đặc biệt hoặc lớp phủ kim loại Ni, Zn. Do thời gian có hạn và kinh phí cho điều kiện thử nghiệm môi trường nhiệt ẩm là rất đắt nên chưa thể nghiên cứu để tìm ra chất bảo vệ thích hợp [4.12].



Hình 4.42. Ảnh SEM mẫu nam châm kết dính trong môi trường 80°C, độ ẩm 90%, 5% hơi muối trong thời gian 48 h [4.12, 4.16]

Tóm tắt một số điểm chính

Từ các kết quả nghiên cứu về việc chế tạo nam châm kết dính NdFeB, một số nhận xét đã được rút ra như sau:

- (1) Thành phần các pha vi tinh thể của băng bao gồm pha chính là $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, ngoài ra còn pha vô định hình..., trong đó pha vô định hình là pha rất có hại cho tính chất từ của băng. Sau khi xử lý nhiệt, thành phần của băng gồm các pha $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, $\alpha\text{-Fe}$. Các pha này trong kích thước hạt nhất định (nhỏ hơn khoảng cách tương tác trao đổi) đều có tính từ cứng cao.

- (2) Đã chỉ ra sự lớn lên của các hạt vi tinh thể sau khi xử lý nhiệt, trong đó kích thước tinh thể trước và sau khi xử lý nhiệt đều ở cỡ hạt nanomet.
- (3) Đã tìm ra chế độ xử lý nhiệt để đạt được băng có năng lượng từ cực đại 11MGOe. Khi tạo nam châm kết dính từ băng này đã đạt được năng lượng từ lớn hơn 9MGOe và đường cong khử từ có dạng vuông lớn. Điều đó dẫn đến ổn định điểm làm việc cho việc ứng dụng nam châm.
- (4) Đã cho thấy độ suy giảm một vài thông số từ dưới tác dụng của nhiệt độ và môi trường nhiệt ẩm, đã đưa ra sự phụ thuộc của các thông số B_r , H_c , $(BH)_{\max}$ phụ thuộc vào từ trường nạp.

*** Nhận xét và đánh giá chất lượng nam châm MQI**

- Quy trình tạo băng vật liệu và bột vật liệu đơn giản.
- Quy trình chế tạo nam châm MQI chỉ gồm một số ít bước công nghệ và là một quy trình chế tạo đơn giản có khả năng tự động hóa.
- Nam châm MQI cho sản phẩm có hình dạng và kích thước với độ chính xác cao ngay sau khi kết thúc quá trình tạo nam châm, không cần phải gia công cơ khí thêm nữa (đây là một khâu chiếm tới gần 50% giá thành sản phẩm của loại nam châm bột thiếu kết) là do chi polymer hóa ở nhiệt độ thấp dẫn đến hầu như không co ngót so với kích thước và hình dạng sản phẩm ở khuôn ép.
- Nam châm loại MQI có một phổ năng lượng từ, trải dài từ thấp tới 10 MGOe và tùy theo yêu cầu của sản phẩm ứng dụng, ta có thể chủ động điều chỉnh giá trị năng lượng từ theo ý muốn.

Bên cạnh một số ưu điểm chính như trên, nam châm MQI còn có một số yếu điểm như sau:

- Mật độ khối không cao chỉ cỡ $5\div 6 \text{ g/cm}^3$ do đó năng lượng từ đạt được chưa cao là do ta phải sử dụng chất kết dính là vật liệu không từ có tỉ trọng thấp.

- Độ cứng cơ học của nam châm MQI còn thấp do liên kết bằng epoxy.

- Nam châm MQI xốp do đó dễ bị ảnh hưởng của oxy thâm nhập từ bên ngoài vào, muốn ngăn chặn quá trình này phải tẩm phủ bên ngoài do đó sẽ làm cho khe từ rộng ra giảm cường độ từ lực trong khe từ trong các thiết bị điện.

- Bột nam châm MQI là loại bột đẳng hướng do đó không thể dùng từ trường bên ngoài để làm tăng độ định hướng của nam châm lên được. Để khắc phục điều này, một số phương pháp công nghệ đặc biệt đã được áp dụng [4.18]. Một trong số đó là phương pháp tách vỡ tái hợp trong hydro HDDR (Hydrogenation Disproportionation Desorption Recombination) sẽ được đề cập tới dưới đây.

4.4 Phương pháp tách vỡ tái hợp trong hydro HDDR

4.4.1 Hệ thiết bị HDDR

Để tiến hành nghiên cứu và áp dụng phương pháp công nghệ đặc biệt này, chúng tôi đã xây dựng một hệ thiết bị HDDR trong điều kiện cụ thể của mình, sơ đồ hệ thiết bị được đưa ra trong hình 4.43. Hệ gồm một số phần chính sau:

- Hệ thống cung cấp và điều khiển áp suất khí hydro trong buồng phản ứng.

- Buồng phản ứng

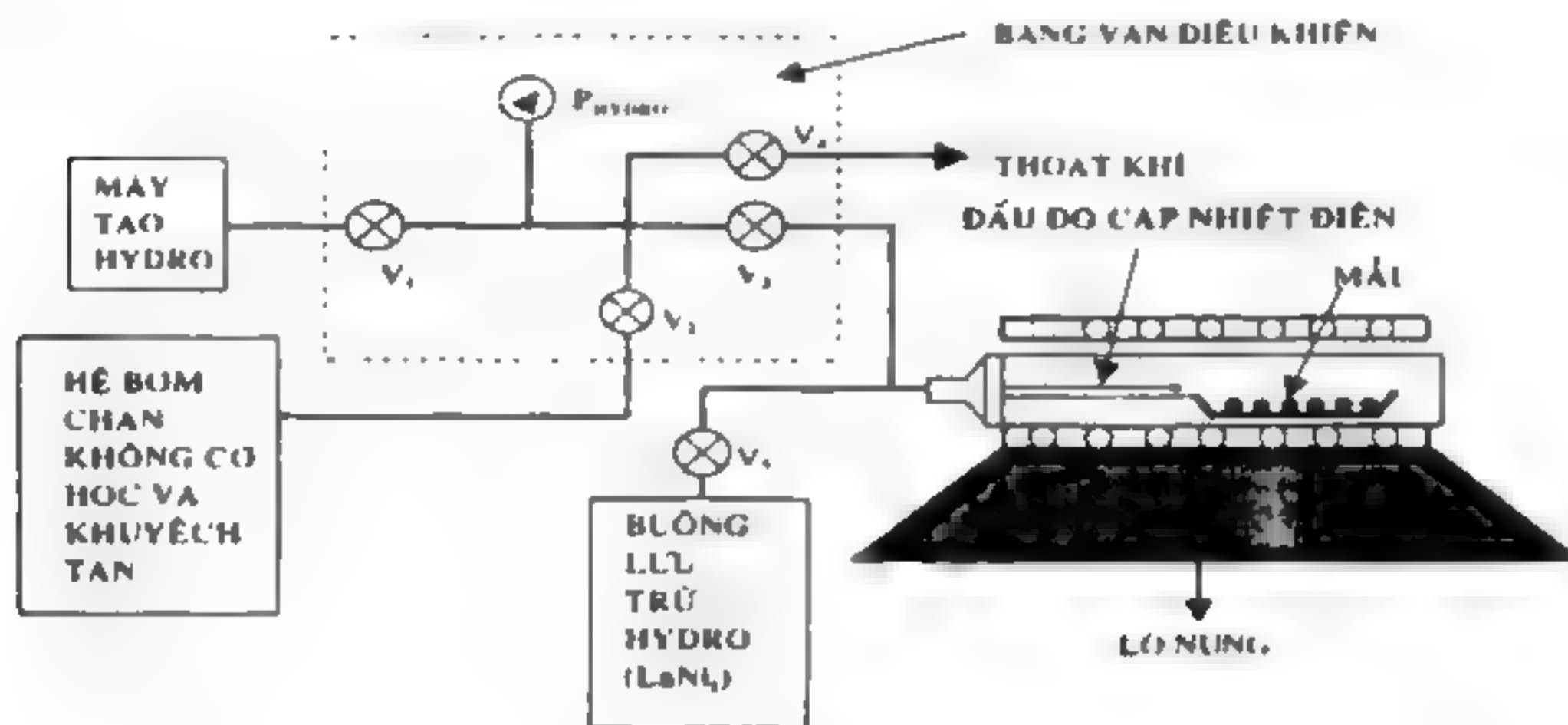
- Hệ thống lò tạo nhiệt độ mong muốn trong phản ứng.

Hệ thống điều khiển khí hydro trong buồng phản ứng bao gồm hệ bơm chân không sơ cấp và khuếch tán, các van điều khiển, máy tạo ra khí hydro và buồng lưu trữ khí hydro (lưu trữ bằng bột LaNi_5).

Hệ máy tạo chân không bao gồm: bơm cơ học, bơm khuếch tán và các van khí. Bơm cơ học cho phép tạo chân không đến 10^{-2} mbar trong buồng phản ứng. Sau khi trong buồng phản ứng chân không đã đạt mức sơ cấp, bơm khuếch tán có khả năng tạo chân không 5×10^{-5} mbar trong buồng phản ứng.

Khí hydro được tạo ra từ máy điện phân nước NITROX với độ sạch 99,999%, áp suất 6 atm. Bình trung chuyển chứa bột LaNi_5 được

nối với buồng phản ứng thông qua một van, bình này có nhiệm vụ đảm bảo áp suất trong buồng phản ứng, tức là hấp thụ khí hydro khi áp suất trong buồng phản ứng lớn và nhả khí hydro khi áp suất trong buồng phản ứng nhỏ hơn so với áp suất cần thiết. Bình trung chuyển này làm cho thí nghiệm an toàn hơn so với khi nối trực tiếp buồng phản ứng với máy tạo ra hydro (dễ gây ra hiện tượng nổ do chênh lệch áp suất)



Hình 4.43. Sơ đồ hệ HDDR [4.19, 4.20]

Buồng phản ứng được chế tạo bằng ống thép không rỉ hình trụ, một đầu được hàn kín còn đầu kia được nối kín với van điều khiển cho phép dẫn khí hydro vào hoặc ra khỏi buồng. Bên trong buồng phản ứng có một cái thuyền bằng thép không rỉ chứa mẫu và một đường dành cho cặp nhiệt điện dùng để đo nhiệt độ của buồng phản ứng, ở khoảng giữa van điều khiển và buồng phản ứng có đặt một đồng hồ đo áp suất khí

Hệ thống lò có thể đặt trước được nhiệt độ tăng hoặc giảm theo thời gian, nhiệt độ cao nhất đạt được là 1200°C có khoảng đồng nhất nhiệt độ kéo dài tới 10cm tại tâm ($\pm 5\text{cm}$).

**/ Quy trình vận hành hệ thiết bị HDDR: Gồm các bước sau:*

- Rửa buồng phản ứng
- Nạp nguyên liệu vào buồng phản ứng, nối buồng phản ứng chứa nguyên liệu đã nạp với van điều khiển. Dịch chuyển lò lên buồng phản ứng.

- Đóng điện mạng, cho bơm cơ học làm việc tạo chân không trong buồng phản ứng.
- Cho bơm khuếch tán làm việc tạo chân không cao trong buồng phản ứng
- Vận hành van điều khiển đưa khí hydro từ máy tạo hydro vào buồng phản ứng.
- Cho lò làm việc tại nhiệt độ mong muốn trong buồng phản ứng.
- Vận hành van để hút khí hydro ra khỏi buồng phản ứng, đầu tiên khí qua đường hút bơm cơ học, sau đó qua đường hút của bơm khuếch tán.
- Giảm nhiệt độ của lò theo chu trình mong muốn. Dịch chuyển lò ra khỏi vùng buồng phản ứng. Tháo buồng phản ứng ra khỏi van và lấy mẫu ra.

4.4.2 Quy trình chế tạo mẫu nam châm kết dính từ bột HDDR

Quy trình chế tạo mẫu nam châm kết dính từ bột HDDR hoàn toàn giống như quy trình chế tạo các nam châm MQ1, gồm các bước sau:

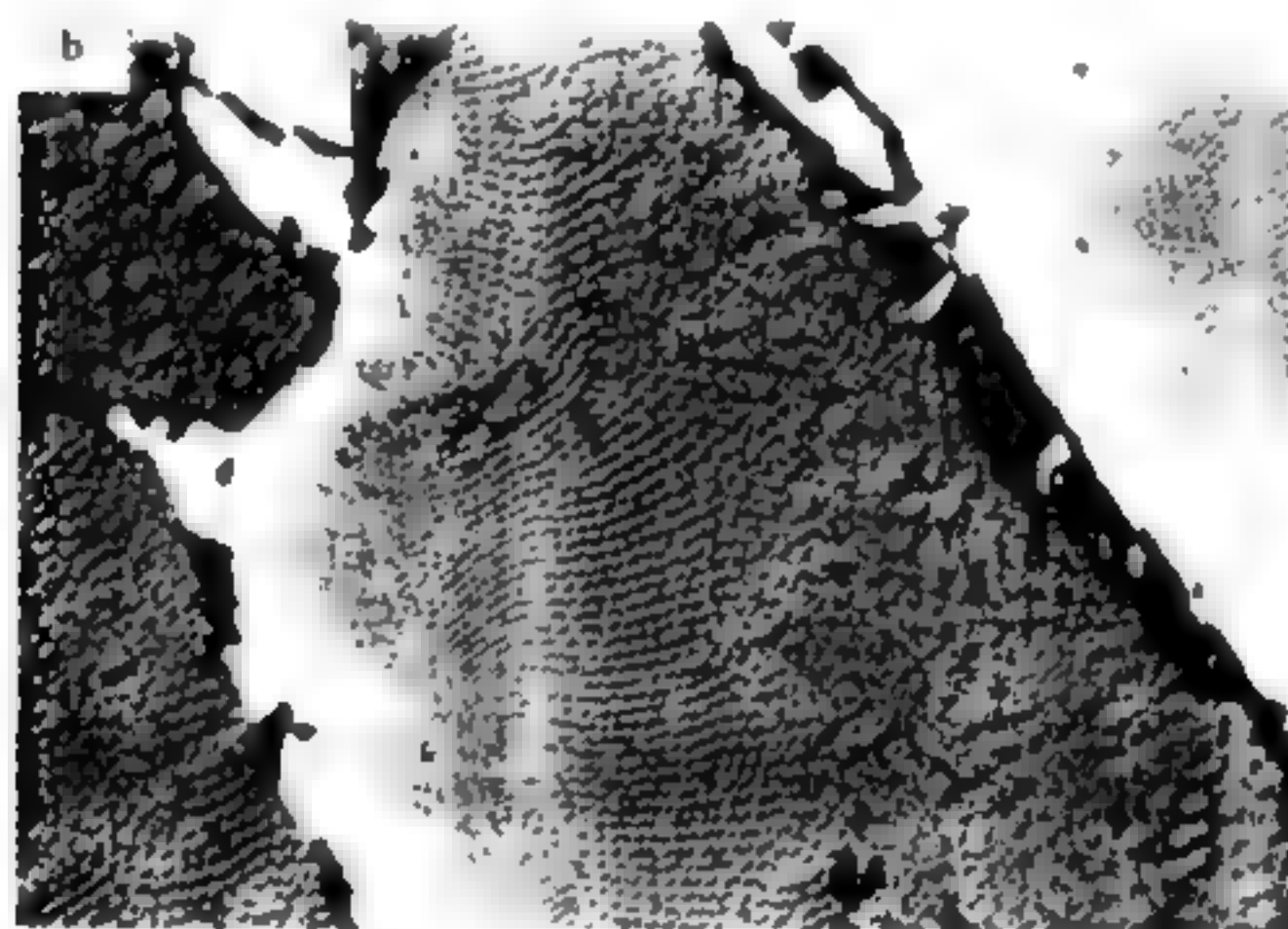
- Tạo bột từ vật liệu sau quy trình nhiệt HDDR bằng cối nghiền bi tới độ hạt cỡ $\sim 100\mu\text{m}$ và dùng rây để phân biệt hai loại hạt: loại hạt có $d < 100\mu\text{m}$ và $d > 100\mu\text{m}$.
- Nghiền epoxy rắn (chiếm 2% trọng lượng bột) rồi trộn với bột nam châm, sau đó đưa vào khuôn ép $\phi 12$ hoặc $\phi 15\text{mm}$ với áp suất 6 tấn/cm².
- Mẫu ép xong được đưa vào lò, polymer hóa tại 125°C/1giờ.
- Sau đó mẫu được nạp từ bằng từ trường xung $H = 5$ Tesla và xác định đường cong từ trễ bằng từ trường xung ở ITIMS và hệ đo đường cong từ trễ Econet tại trường Đại học Birmingham, Anh.

Việc nghiên cứu chi tiết các quá trình vật lý và tinh thể xảy ra trong công nghệ HDDR đã được thực hiện ở nhiều nơi trên thế giới và

cho các kết quả khá tường minh. Chính vì vậy ở đây chúng tôi chỉ tập trung vào khảo sát các điều kiện và các thông số công nghệ nhằm tìm được quy trình công nghệ thích hợp tương ứng với hệ thống thiết bị hiện có, cho phép chế tạo được các nam châm kết dính có năng lượng cao [4.20].



Hình 4.49 (a). Ảnh chụp ferrofluid theo mặt cắt dọc của hợp kim $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8$ với $x = 0.1$ [4.19,4.20]



Hình 4.49 (b). Ảnh chụp ferrofluid theo mặt cắt ngang của hợp kim $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8$ với $x = 0.1$ [4.19,4.20]

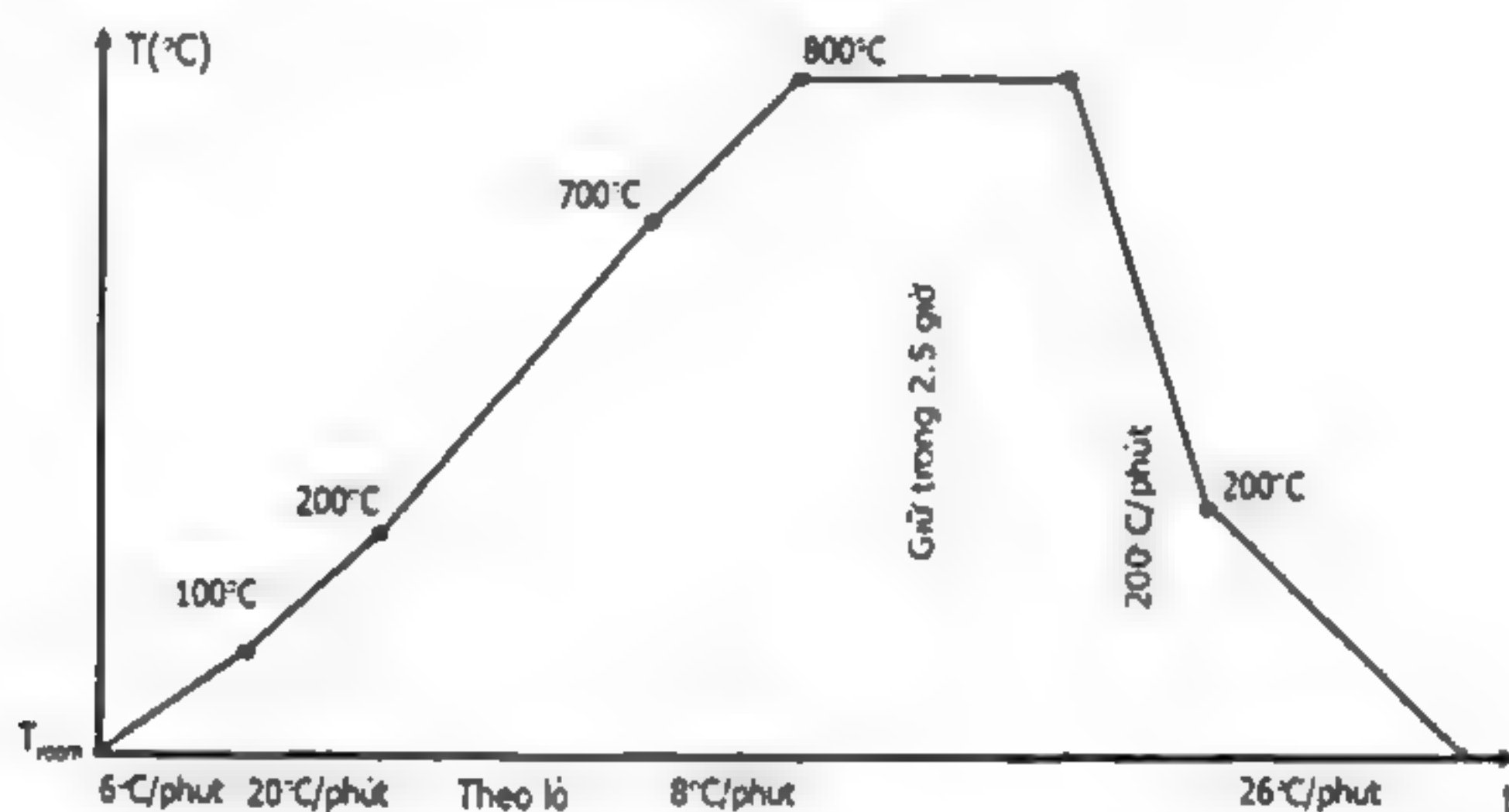
Các hợp kim ban đầu $Nd_{16}Fe_{76-x}Zr_xB_8$ với $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ được chế tạo bằng phương pháp nóng chảy hồ quang, trong môi trường khí Ar từ các nguyên liệu ban đầu có độ sạch tối thiểu là 99,9%. Hợp kim sau khi nấu có màu xám sáng, bề ngang mẫu thấy rõ cấu trúc textual theo hướng vuông góc với đáy nôi. Kiểm tra cấu trúc đômen của các mặt cắt dọc theo phương textual (a) và vuông góc với

phương textual (b) bằng chất lỏng từ (ferrofluid) cho ta thấy (hình 4.49) ở hình (a) cấu trúc đômen từ có dạng điều xi gà còn ở hình (b) có dạng các bọt từ, cho thấy đômen từ cũng sắp xếp theo phương textua. Như vậy các hạt tinh thể được định hướng tương đối đồng nhất theo một phương tinh thể.

Sau khi đập nhỏ bằng cối sắt, các mẫu hợp kim có kích thước khoảng $1\div 3\text{ cm}^3$ được đưa vào buồng phản ứng. Sau khi hút chân không đạt giá trị chân không sơ cấp, đồng thời với việc hút chân không bằng bơm khuếch tán, lò hoạt động để nâng nhiệt độ buồng phản ứng lên đến 100°C với tốc độ nhiệt là $6^\circ\text{C}/\text{phút}$. Khi đạt chân không cao $5\times 10^{-5}\text{ mbar}$, hydro được đưa vào buồng phản ứng từ buồng lưu giữ hydro bằng bột LaNi_5 cho tới áp suất hydro xấp xỉ bằng 1 atm. Bắt đầu từ đây, nhiệt độ của buồng phản ứng được thay đổi theo một chương trình nhiệt xác định tùy theo từng mẻ mẫu.

** Chế tạo mẫu nam châm kết dính từ hợp kim $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$*

Hệ mẫu $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ đã được xử lý nhiệt theo các quy trình nhiệt khác nhau và được ký hiệu tương ứng là M1a, M1b và M1c.

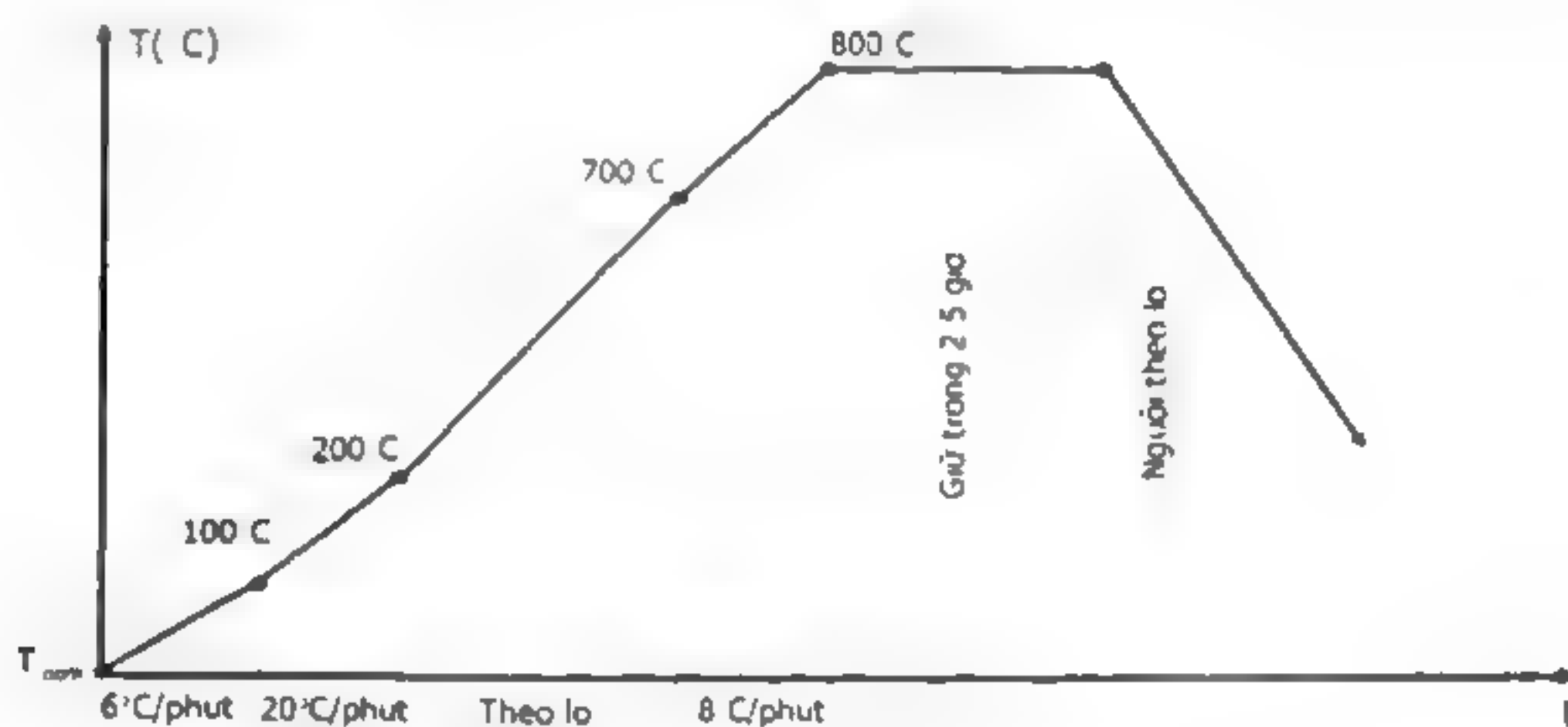


Hình 4.50. Quy trình nhiệt của mẫu M1a [4.19,4.20]

Với hệ mẫu có ký hiệu M1a, quy trình xử lý nhiệt được thực hiện như trên sơ đồ hình 4.50. Ở quá trình đầu, lò hoạt động nâng nhiệt độ buồng phản ứng từ nhiệt độ phòng T_{room} lên tới 100°C với tốc độ là $6^\circ\text{C}/\text{phút}$ (tốc độ này phù hợp với quá trình vừa bơm chân không

vừa tăng nhiệt độ cho buồng phản ứng) Khi buồng phản ứng đạt độ chân không cao 5×10^{-5} mbar, hydro được lấy từ buồng lưu trữ hydro đưa vào buồng phản ứng cho tới áp suất hydro xấp xỉ bằng 1atm, bắt đầu cho nhiệt độ của buồng phản ứng tăng lên tới 200°C với tốc độ tăng nhiệt là 20°C/phút; rồi để nhiệt độ tăng theo lò nung lên tới 700°C; nhiệt độ tiếp tục được tăng lên tới 800°C với tốc độ tăng nhiệt là 20°C/phút và giữ buồng phản ứng tại nhiệt độ này trong vòng 2.5 giờ. Sau quá trình giữ nhiệt, buồng phản ứng được giảm nhiệt độ xuống 200°C tương ứng với tốc độ 200°C/phút và cuối cùng buồng phản ứng được giảm xuống đến nhiệt độ phòng T_{room} với tốc độ giảm nhiệt là 26°C/phút.

Quy trình nhiệt của mẫu M1b, buồng phản ứng được tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng T_{room} lên tới 800°C và được giữ tại nhiệt độ này trong 2.5 giờ là hoàn toàn tương tự như đối với quy trình nhiệt của mẫu M1a, nhưng sau quá trình này thì tắt lò và hút chân không để nguội theo lò (hình 4.51).



Hình 4.51. Quy trình nhiệt của mẫu M1b [4.19,4.20]

Đối với hệ mẫu M1c thì quy trình nhiệt cũng tương tự như quy trình nhiệt của hệ mẫu M1b nhưng chỉ tăng nhiệt đến nhiệt độ cao nhất là 700°C, sau đó giữ trong 2.5 giờ rồi để nguội theo lò.

Sau khi thực hiện xong quy trình HDDR, các mẫu đều được nghiền nhỏ bằng máy nghiền bi, rồi phân loại hạt theo hai loại: $d < 100\mu\text{m}$ và $d > 100\mu\text{m}$ bằng máy rây. Bột vật liệu HDDR được trộn

với epoxy rắn với tỷ lệ 2% trọng lượng, rồi được ép trong khuôn thép ($\phi 12$ hoặc $\phi 15$ mm) với áp suất 6 tấn/cm². Tiếp theo đó là polymer hóa trong nhiệt độ 125°C/giờ, các mẫu được nạp từ trong từ trường xung 5 Tesla, sau đó được xác định các thông số của nam châm. Các thông số của hệ mẫu M1 (a, b, c) được liệt kê trong bảng 4.15.

Bảng 4.15. Các thông số của hệ mẫu M1 [4.19,4.20]

Mẫu	d (μm)	ρ [g/cm ³]	B_r [kG]	MH_C [kOe]	BH_C [kOe]	$(BH)_{\max}$ [MGoe]
M1a	<100	5.5396	4.2	7.78	3.15	3.36
	>100	5.8056	4.04	7.55	3.12	3.33
M1b	<100	5.5907	4.05	7.95	3.10	3.45
	>100	5.7930	4.1	8.03	3.25	3.61
M1c	<100	5.5367	3.98	7.54	3.10	3.32
	>100	5.7355	4.04	7.60	3.25	3.36

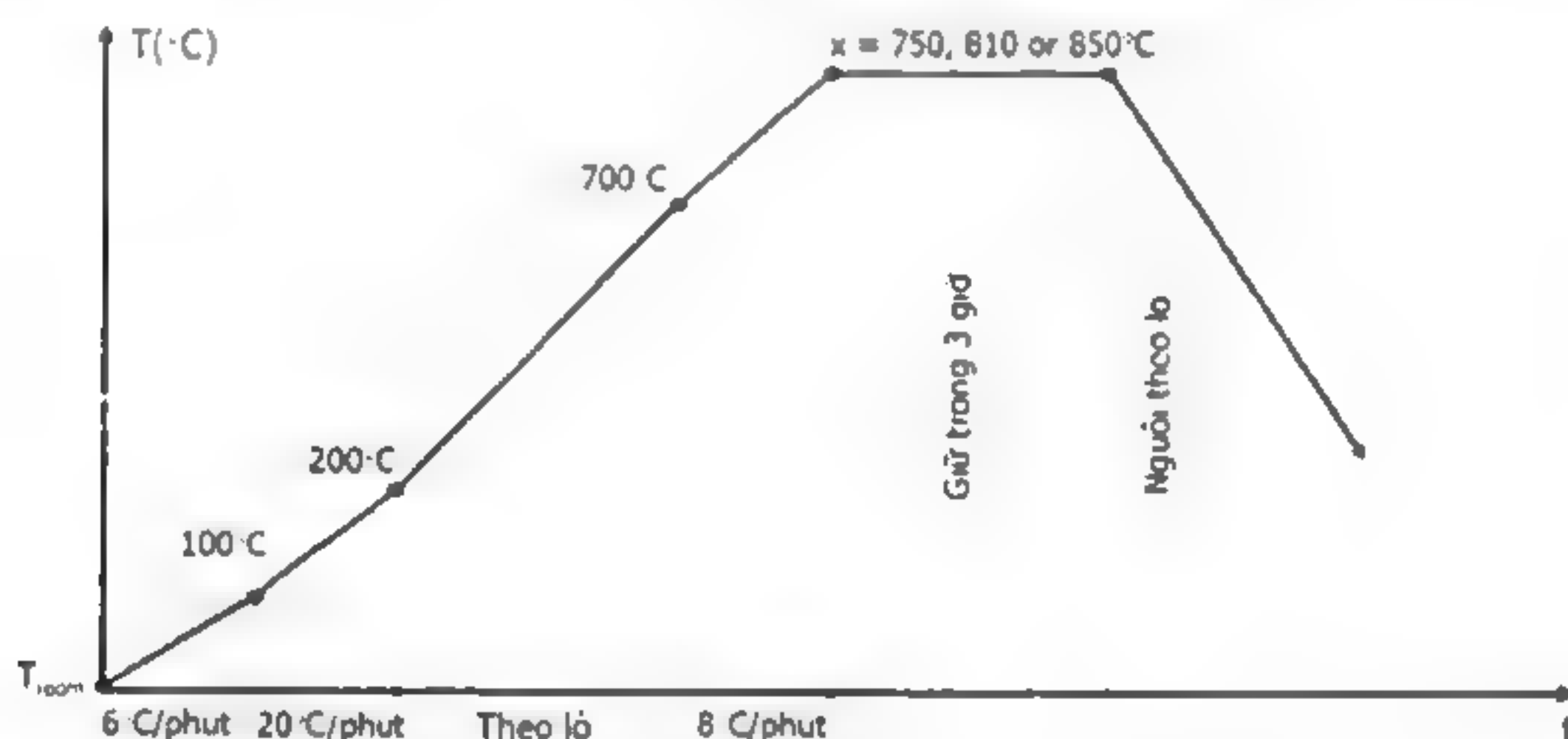
Từ bảng các thông số của hệ mẫu M1, ta nhận thấy rằng, trong cả 3 loại mẫu, với các hạt có kích thước $d > 100\mu\text{m}$ luôn cho kết quả tốt hơn so với mẫu cùng loại có kích thước hạt $d < 100\mu\text{m}$. Điều này có thể là do nghiền bề mặt các hạt lớn ít bị gồ ghề hơn các hạt nhỏ do đó ít xuất hiện các đomen ngược khử từ tính của hạt, biểu hiện ra là giá trị lực kháng từ và giá trị từ dư nói chung với $d > 100\mu\text{m}$ đều lớn hơn.

Ta cũng nhận thấy rằng, các kết quả về nam châm đã được cải thiện đáng kể, tuy các giá trị này vẫn còn thấp so với các kết quả đã được công bố là 5 MGoe đối với loại HDDR đẳng hướng (có một kết quả đã công bố của nhóm Takeshita, $(BH)_{\max}$ của loại này lên tới 8 MGoe nhưng không nói rõ về các điều kiện vật liệu). Để cải thiện các kết quả đã đạt được, một hệ mẫu mới đã được sử dụng để khảo sát tỷ mi hơn quy trình nhiệt, hệ M2. Quy trình nhiệt cho hệ mẫu này được chọn giống như quy trình nhiệt của mẫu M1b, nhưng thay đổi giá trị

nhệt độ cao nhất là: 750°C, 810°C và 850°C tương ứng với ký hiệu a, b, c (xem hình 4.52) với thời gian giữ nhiệt là 3 giờ và độ hạt được lựa chọn bằng máy rây có: $100\text{ }\mu\text{m} < d < 125\text{ }\mu\text{m}$. Các kết quả của hệ mẫu này được tổng hợp trong bảng 4.16.

Bảng 4.16. Các thông số của hệ mẫu M2[4.19,4.20]

Mẫu	ρ [g/cm ³]	B_r [kG]	MH_c [kOe]	BH_c [kOe]	$(BH)_{\max}$ [MGoe]
M2a	5.8432	4.69	8.50	3.08	4.13
M2b	5.9107	5.08	8.38	3.15	4.58
M2c	5.8502	4.41	8.54	3.20	4.15



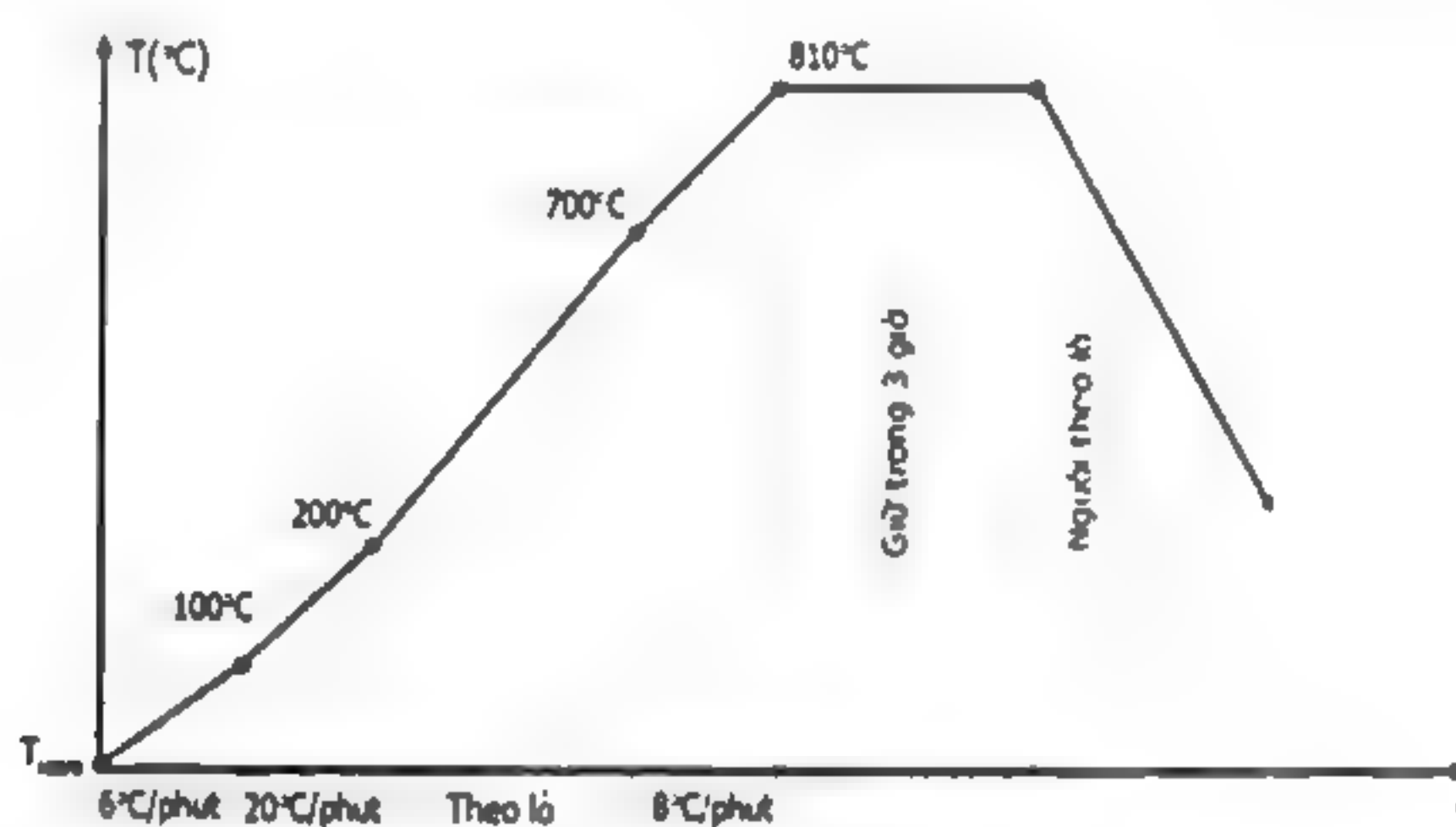
Hình 4.52. Quy trình nhiệt của mẫu M2 [4.19,4.20].

Từ bảng 4.16 ta nhận thấy rằng, với những thay đổi chính là độ hạt cỡ 125 μm và tương đối đồng đều trong khoảng $100 \div 125\text{ }\mu\text{m}$, thời gian giữ ở nhiệt độ cao nhất thay đổi dài hơn (3 giờ), kết quả mẫu M2b thu được đã đạt được giá trị thông thường vẫn công bố về loại bột HDDR đẳng hướng. Có thể thấy rằng giá trị BH_c gần như không thay đổi nhưng giá trị B_r lại tăng, có thể là do độ hạt đồng đều hơn, thời gian tách pha và tái hợp dài hơn cho phép phản ứng xảy ra hoàn toàn trên toàn bộ thể tích mẫu. Như vậy quy trình nhiệt cho mẫu M2b là quy trình nhiệt thích hợp nhất với lượng mẫu khoảng 30 gam, đạt được $(BH)_{\max} = 4,58\text{ MGoe}$ [4.19,4.20]

Để nâng cao chất lượng bột vật liệu, cần phải làm thế nào đó để bột tạo ra bằng phương pháp này trở thành bột dị hướng, chúng tôi đã chọn phương pháp pha tạp vào hợp kim NdFeB một lượng Zr để có được hợp kim $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ với $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,5$. Kết quả của các hệ mẫu này sẽ được trình bày dưới đây.

** Chế tạo mẫu nam châm kết dính từ hợp kim $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$*

Hệ mẫu $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76-x}\text{Zr}_x\text{B}_8$ được xử lý nhiệt tương tự như quy trình xử lý nhiệt của hệ mẫu M2b (xem hình 4.53) và được ký hiệu là M3a, M3b, M3c, M3d tương ứng với $x = 0,1, 0,2, 0,3, 0,5$.



Hình 4.53. Quy trình nhiệt của hệ mẫu M3 [4.19,4.20]

Tương tự như đối với các hệ mẫu M1 và M2, sau khi thực hiện xong quy trình HDDR, các mẫu đều được nghiền nhỏ bằng máy nghiền bi, rồi phân loại hạt bằng máy rây có đường kính d từ $100\mu\text{m}$ đến $125\mu\text{m}$. Bột vật liệu HDDR được trộn với epoxy rắn với tỷ lệ 2% trọng lượng, rồi được ép trong khuôn thép ($\phi 13\text{ mm}$) với áp suất 6 tấn/ cm^2 trong từ trường 1 Tesla, song song với phương ép. Tiếp theo đó là polymer hóa trong nhiệt độ $125^\circ\text{C}/\text{giờ}$, các mẫu được nạp từ trong từ trường xung 5 Tesla, sau đó được xác định các thông số của nam châm.

Các thông số của hệ mẫu được tổng kết trong bảng 4.17. Từ các kết quả thu được ta thấy rằng với thành phần hợp kim pha tạp 0,1% Zr ($x = 0,1$) cho các kết quả tốt nhất, đạt tích năng lượng $(BH)_{\text{max}}$ cao nhất 7,09 MGOe.

Bảng 4.17. Các thông số của mẫu M3 [4.19,4.20]

Mẫu		ρ [g/cm ³]	B_i [kG]	MH_C [kOe]	BH_C [kOe]	$(BH)_{max}$ [MGOe]	H/B $(BH)_{max}$
M3a ($x=0,1$)	$H_{app} = 0$	5,9249	5,1	9,4	4,01	5,2	0,3
	$H_{app} = 1$	5,9197	5,79	9,61	4,86	7,09	0,32
M3b ($x=0,2$)	$H_{app} = 0$	5,8398	4,7	8,49	3,1	4,25	0,29
	$H_{app} = 1$	5,8429	5,55	9,72	4,72	6,88	0,35
M3c ($x=0,3$)	$H_{app} = 0$	5,8511	4,49	8,6	3,3	4,41	0,29
	$H_{app} = 1$	5,8609	5,69	9,49	4,79	6,87	0,35
M3d ($x=0,5$)	$H_{app} = 0$	5,8327	4,41	8,5	3,2	4,2	
	$H_{app} = 1$	5,8617	5,37	9,63	4,62	6,24	0,37

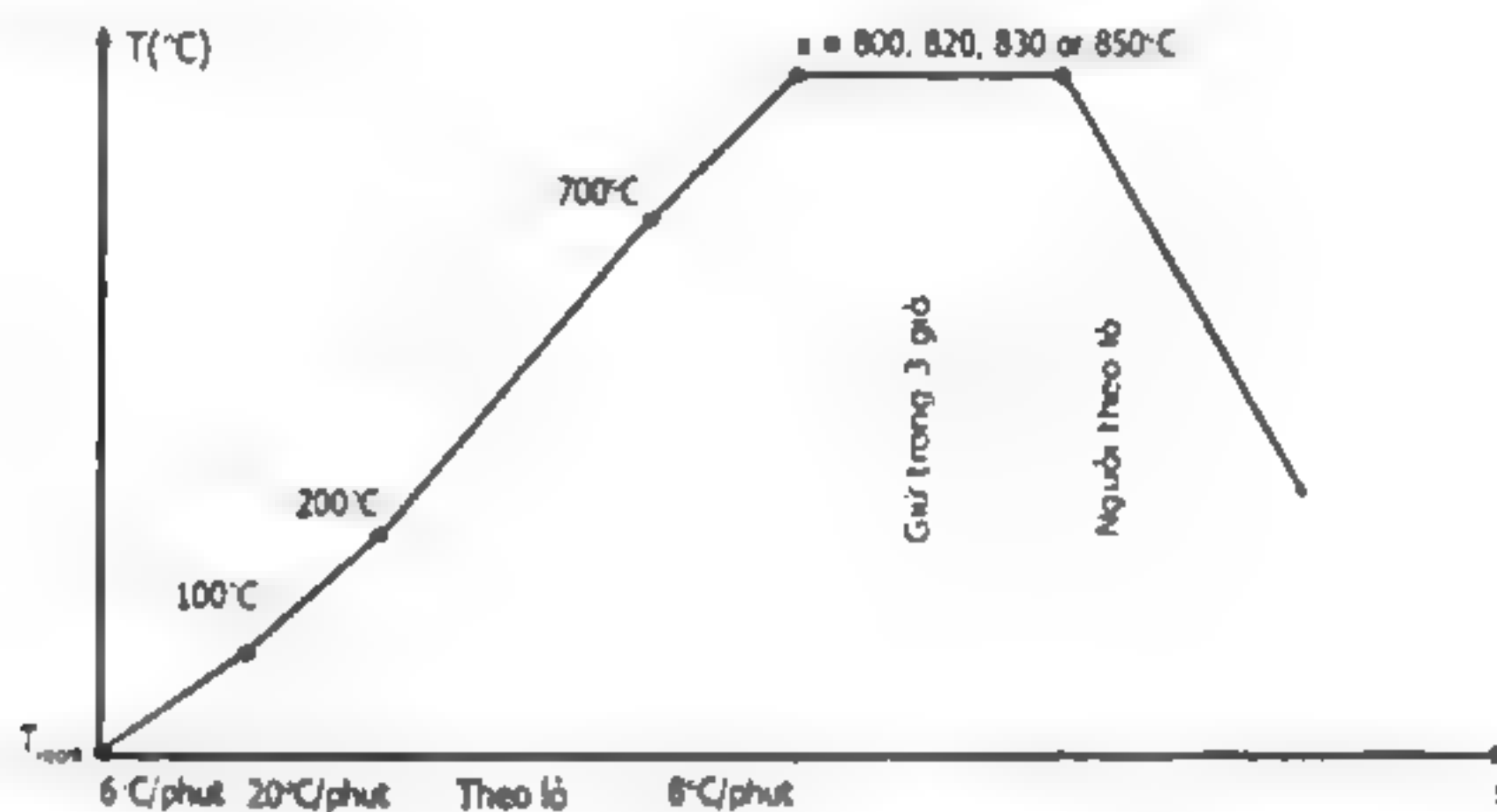
Tuy nhiên, giá trị này còn thấp so với kết quả mà một số công trình của các tác giả khác đã đạt được trên cùng loại bột HDDR dị hướng. Do vậy, hệ mẫu M3a đã được chọn để khảo sát quy trình nhiệt từ mi hơn. Quy trình nhiệt cho hệ mẫu này được chọn như ban đầu nhưng thay đổi nhiệt độ cao nhất là: 800°C (M3a1), 820°C (M3a2), 830°C (M3a3) và 850°C (M3a4), thời gian giữ tại nhiệt độ cao nhất này vẫn là 3 giờ (hình 4.54). Các kết quả của hệ mẫu này được đưa ra trong bảng 4.18.

Bảng 4.18. Các thông số của hệ mẫu M3a [4.19,4.20]

Mẫu	Nhiệt độ ủ [°C]	ρ [g/cm ³]	B_i [kG]	MH_C [kOe]	BH_C [kOe]	$(BH)_{max}$ [MGOe]	H/B tại $(BH)_{max}$
M3a1	800	5,9202	5,81	9,60	4,8	7,2	0,32
M3a2	820	5,9197	5,89	9,72	5,01	7,80	0,33
M3a3	830	5,9257	6,43	9,68	5,41	9,05	0,4
M3a4	850	5,9580	6,67	9,76	5,48	9,23	0,35

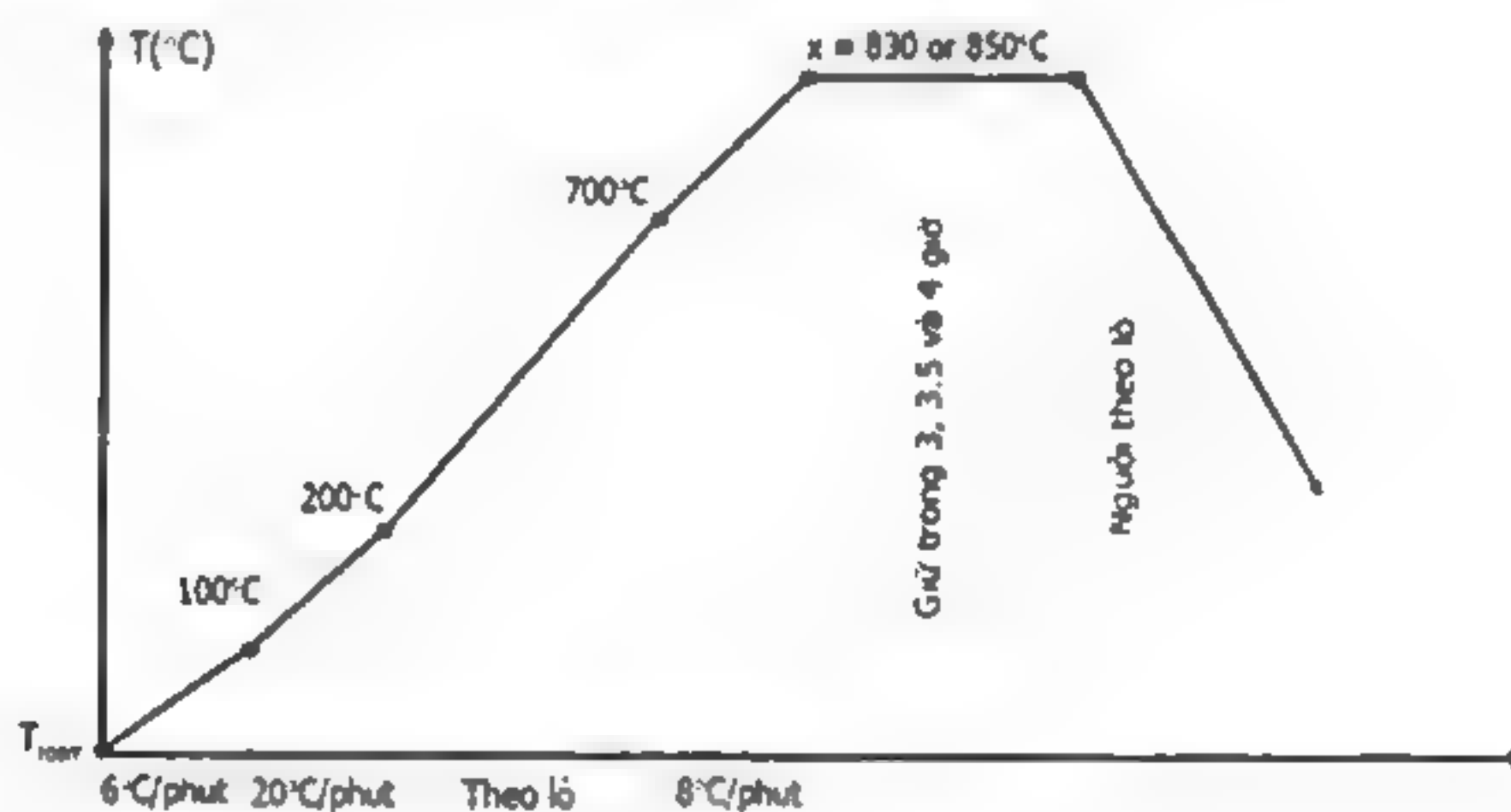
Từ các kết quả ở bảng 4.18, ta nhận thấy rằng, đối với việc pha tạp Zr, nhiệt độ cao nhất của quy trình nhiệt tăng lên làm tích năng

lượng $(BH)_{\max}$ tăng (đạt 9,23 MGOe), mật độ tăng, đồng thời độ định hướng cũng tăng thể hiện qua hệ số vuông tỷ lệ tăng khi nhiệt độ cao nhất tăng.



Hình 4.54. Quy trình nhiệt của hệ mẫu M3a [4.19,4.20]

Điều này cũng có thể là do Zr có nhiệt độ nóng chảy cao (2125K) nên thích hợp với việc nhiệt độ xử lý cao. Vậy nếu ta chọn chế độ thời gian dài hơn tại nhiệt độ cao nhất, có thể đạt được những kết quả như mong đợi. Chính vì lý do này các hệ mẫu M3a3 và M3a4 đã được chọn để khảo sát sự thay đổi thời gian giữ nhiệt tại nhiệt độ cao nhất (hình 4.55), với thời gian giữ nhiệt là 3,5 và 4 giờ. Ta sẽ có các hệ mẫu tương ứng: M3a31, M3a41 (giữ trong 3 giờ); M3a32, M3a42 (giữ trong 3,5 giờ); M3a33, M3a43 (giữ trong 4 giờ). Các kết quả của hệ mẫu này được đưa ra trong bảng 4.19.



Hình 4.55. Quy trình nhiệt của hệ mẫu M3a3 và M3a4 [4.19,4.20]

Từ các kết quả đưa ra trong bảng 4.19 ta nhận thấy rằng, khi tăng thời gian giữ nhiệt ở nhiệt độ cao nhất lên thì tính từ cứng của vật liệu đã được cải thiện đáng kể thể hiện ở chỗ là từ dư B_r tăng và lực kháng từ H_c tăng. Các kết quả tốt nhất đạt được đối với thời gian giữ nhiệt là 3.5 giờ. Khi thời gian giữ nhiệt là quá dài, trong 4,5 giờ, lại làm giảm tính từ cứng của vật liệu tuy là không nhiều. Hiệu quả của hiệu ứng nhiệt cao thể hiện rõ nhất trên hệ mẫu M3a42, các kết quả đạt được rất khả quan, tích năng lượng cực đại đạt được là 9,95 MGOe.

Bảng 4.19. Các thông số của hệ mẫu M3a3 và M3a4 [4.19,4.20]

Mẫu	ρ [g/cm ³]	B_r [kG]	MH_c [kOe]	BH_c [kOe]	$(BH)_{\max}$ [MGOe]	H/B tại $(BH)_{\max}$
M3a31	5.9257	6.43	9.68	5.41	9.05	0.4
M3a32	5.9318	6.68	9.63	5.52	9.31	0.35
M3a33	5.9507	6.44	9.69	5.28	8.68	0.34
M3a41	5.9580	6.67	9.75	5.48	9.23	0.35
M3a42	6.0011	6.92	9.79	5.67	9.95	0.35
M3a43	6.0020	6.66	9.79	5.57	9.46	0.38

Nhận thấy, với hệ mẫu này, thời gian dài và nhiệt độ cao làm cho quá trình tách, nhập pha $Nd_2Fe_{14}B$ xảy ra hoàn toàn trên toàn bộ thể tích mẫu và có thể làm cho kích thước hạt lớn hơn tiến gần đến kích thước tới hạn của đơn domain (chỉ cỡ 0.3 μm). Do đó, ảnh hưởng của mức độ gồ ghề trên bề mặt mỗi hạt giảm đi góp phần cải thiện giá trị từ dư B_r của cả hệ mẫu.

Từ các kết quả của hợp kim NdFeB khi không có pha tạp và khi có pha tạp Zr với phần trăm khác nhau, ta thấy rõ ảnh hưởng của việc pha tạp Zr vào hệ hợp kim. Hiệu ứng pha tạp nguyên tố Zr đã làm phục hồi tính dị hướng của vật liệu. Nguyên nhân là do vật liệu ban đầu đã có tính dị hướng, sau khi phân rã rồi tái hợp lại, định hướng ban đầu của các hạt vẫn còn được “nhớ” và được giữ nguyên như cũ làm cho bột HDDR trở nên có tính dị hướng.

Đối với những mẫu pha tạp Zr, tác dụng của nhiệt độ cao, thời gian dài thể hiện rất rõ ràng, đó là mật độ tăng, đồng thời độ định hướng cũng tăng (từ dư B_r tăng) dẫn đến tích năng lượng cực đại tăng. Lực kháng từ H_c tăng có thể do Zr là không từ, do vậy làm tăng tâm hãm dịch chuyển vách đômen cũng có thể chỉ là do từ dư B_r tăng kéo theo làm H_c tăng.

Vậy việc pha tạp Zr đã làm cải thiện đáng kể tính từ cứng của bột vật liệu NdFeB chế tạo bằng công nghệ HDDR là do phục hồi được tính dị hướng của hạt bột.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [4.1] Lưu Tuấn Tài, Luận án phó tiến sĩ, Tính chất từ và đặc điểm công nghệ của hợp chất $R_2Fe_{14}B$ (R: nguyên tố đất hiếm) dùng làm nam châm vĩnh cửu, Hà Nội (1990).
- [4.2] Thân Đức Hiền, Báo cáo tổng kết đề tài cấp nhà nước: Nghiên cứu chế tạo nam châm đất hiếm dùng trong công nghiệp điện và điện tử, mã số : 60E-04-05, (1986-1990).
- [4.3] Lưu Tuấn Tài, Tạp chí khoa học, TậpXIII-N^o5 (chuyên san toán lý), trang 44, (1997).
- [4.4] Zhou Shouzeng, Li Lin, Zhang Li Dong and Hu jin, J.M.M.M. 54 -57, 521(1986),
- [4.5] Okada.M., S.Sugimoto, C. Ishizaka, T. Tanaka, M. Homma, J. Appl. Phys. 57 p 2B, 4146 (1985).
- [4.6] Thân Đức Hiền, Báo cáo tổng kết đề tài hợp tác quốc tế: Công nghệ chế tạo nam châm đất hiếm, mã số SEV.4.3.1.4.1, giai đoạn 1987-1990.
- [4.7] I.R.Harris, J. Evan and P.S. Nyholm, UK patent 1554384,(1979).
- [4.8] K.Oesterreicher and H.Oesterreicher, Phisica Status Solidi, vol.(a)85, (1984).
- [4.9] R.Harris, C.Noble and T.Balley, J.Less-Common Metal, Vol.106, (1985).
- [4.10] J.Mc Guinness, X.J.Zang, H.Forsyth, I.R.Harris, J.Less-Common Metals, Vol.162, (1990).
- [4.11] Lưu Tuấn Tài, Giáo trình vật liệu từ, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội, (2008).
- [4.12] Tạ Văn Khoa, Luận án thạc sĩ khoa học vật liệu, Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng nam châm kết dính Nd-Fe-B, (2001).
- [4.13] Lưu Tuấn Tài, Tuyển tập các công trình khoa học HNKH Trường ĐHKHTN, Vật lý, trang 91, (2000).

- [4.14] Lưu Tuấn Tài, Tuyển tập hội nghị Vật lý toàn quốc lần thứ V, Hà Nội, trang 721, (2001).
- [4.15] Lưu Tuấn Tài, Báo cáo tổng kết đề tài cấp bộ: Nghiên cứu chế tạo nam châm kết dính loại NdFeB thay thế cho các nam châm AlNiCo, TiCoNiAl trong các thiết bị điện, mã số: B2001-59-03, thời gian thực hiện: 4/2001 – 4/2003.
- [4.16] Lưu Tuấn Tài, Báo cáo tổng kết đề tài cấp Đại học quốc gia, Ảnh hưởng của các điều kiện môi trường lên tính chất của nam châm kết dính loại NdFeB và nghiên cứu ứng dụng các nam châm kết dính NdFeB để thay thế và chế tạo một số thiết bị điện, mã số: QT-02-07, thời gian thực hiện: 6/2002 – 6/2004.
- [4.17] W.P. Wald, B. Wall, W. Fernengel - IEEE Transactions on Magnetism, P. 3309 Saupaulo - Brazil. Intermag. 99.
- [4.18] Thân Đức Hiền, Lưu Tuấn Tài, Từ học và Vật liệu từ, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, (2008).
- [4.19] Lưu Tuấn Tài, Báo cáo tổng kết đề tài cấp Đại học quốc gia: Nghiên cứu chế tạo nam châm đất hiếm NdFeB sử dụng bột vật liệu chế tạo bằng phương pháp hấp thụ Hydro, mã số: QT-06-15, (2007).
- [4.20] L.T.Tài, L.H.Nam, P.T.Thương, Tạp chí khoa học ĐHQG Hà Nội, Tập XXII-N^o2AP (chuyên san toán lý) trang 142, (2006).

PHỤ LỤC 1

CÁC KHÁI NIỆM VÀ THÔNG SỐ TỪ LIÊN QUAN ĐẾN NAM CHÂM

Nam châm (đá từ tính theo tiếng Hy Lạp) là vật liệu hay vật thể tạo ra từ trường xung quanh nó. Từ trường này vô hình nhưng có đặc tính là hút các vật từ tính khác như sắt, coban, niken,... và hút hoặc đẩy các nam châm khác.

Nam châm vĩnh cửu là vật liệu, sau khi được từ hóa, tạo nên một từ trường không đổi xung quanh vật liệu và bền vững theo thời gian.

Từ trường (H) là một đại lượng vectơ, đôi khi được gọi là cường độ từ trường. Từ trường tạo bởi ống dây hình trụ (cuộn dây solenoid) có chiều dài là L được quấn N vòng dây, khi cho dòng điện chạy qua, tạo từ trường có cường độ H

$$H = NI/L = nI \quad (\text{A/m})$$

n là số vòng dây trên một đơn vị chiều dài cuộn dây

Cảm ứng từ hay mật độ từ thông (B): đại lượng vectơ đặc trưng cho từ trường ở bên trong vật chất khi có từ trường H tác dụng.

$$B = \mu H \quad (\text{Wb/m}^2)$$

Độ từ thẩm (μ): đại lượng đặc trưng cho sự thay đổi cảm ứng từ trong vật chất dưới tác dụng của từ trường ngoài H .

Từ độ hay độ từ hóa của vật liệu (M hay I): đại lượng vectơ

$$B = \mu_0 (H + M)$$

μ_0 là độ từ thẩm của chân không, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{H/m}$

Độ cảm từ hay hệ số từ hóa (χ): đại lượng thể hiện sự nhạy cảm từ của vật liệu dưới tác dụng của từ trường ngoài.

$$M = \chi H$$

Nhiệt độ Curie (T_c) : là nhiệt độ trật tự từ của các chất sắt từ và feri từ . Khi $T > T_c$ các vật liệu trên là thuận từ.

Lực kháng từ (H_c) : cường độ từ trường ngoài theo hướng ngược với hướng từ trường từ hóa để từ độ của mẫu bằng không ($I H_c$) hoặc cảm ứng từ bằng không ($B H_c$).

Trường khử từ (H_D): tỷ lệ với mật độ các đường sức từ xuyên qua mẫu theo hướng ngược lại để khép kín mạch từ khi mẫu bị từ hóa.

$$H_D = -NM$$

N là thừa số khử từ, phụ thuộc vào kích thước, hình dạng mẫu.

Đường trễ từ ở cung vuông thứ hai : đó là phần đường từ trễ của mẫu từ tính khi bị từ hóa, nằm ở phía trên, bên trái trục tọa độ $M(H)$ hay $B(H)$.

Dị hướng từ tinh thể : đặc trưng bằng các hằng số dị hướng K_1, K_2 . Năng lượng dị hướng từ là năng lượng từ trường ngoài cần thiết để momen từ của mẫu đơn tinh thể định hướng theo trục từ trục từ hóa để chuyển sang trục từ hóa khó.

Tích năng lượng cực đại $(BH)_{max}$: đặc trưng cho khả năng tạo ra từ trường xung quanh nam châm sau khi bị từ hóa. Giá trị cực đại của $(BH)_{max}$:

Theo hệ SI: $(BH)_{max} = Br^2/4\mu_0 \quad (J/m^3)$

Theo hệ CGS: $(BH)_{max} = Br/4 \quad (MGOe)$

Hệ số nhiệt độ của nam châm là sự thay đổi các thông số từ của nam châm (chủ yếu là $(BH)_{max}$) theo nhiệt độ.

Tài liệu tham khảo : Thân Đức Hiền, Lưu Tuấn Tài, Từ học và Vật Liệu Từ , NXB Bách Khoa – Hà nội , (2008)

PHỤ LỤC 2
BẢNG CHUYỂN ĐỔI HỆ ĐƠN VỊ SI-CGSE

Đại lượng	Đơn vị SI	Đơn vị CGSE
Độ dài ¹	1m	10 ² cm
Lực	1N	10 ⁵ dyn
Năng lượng ²	1J	10 ⁷ erg
Mật độ năng lượng	1J/m ³	10 erg/cm ³
Công suất ³	1W	10 ⁷ erg
Áp suất ⁴	1Pa	10 ⁻⁵ bar
Cảm ứng từ (B) ⁵	1T = 1Wb/m ²	10 ⁴ gauss
Cường độ từ trường (H) ⁶	1A/m	4π.10 ⁻³ Oe
Từ độ (mô men từ/đơn vị thể tích)	1A/m	10 ⁻³ emu/cm ³
Momen từ (M)	1A.m ² =1J/T	10 ³ emu
Độ từ thẩm (μ)	1H/m	10 ⁷ /4π
Momen từ/ đơn vị khối lượng	1A.m ² /kg	1emu/g
Tích năng lượng từ cực đại (B/H) _{max}	1kJ/m ³	0,125 MGOe

* Nguồn tài liệu tham khảo : Thân Đức Hiền, Lưu Tuấn Tài, Từ học và Vật liệu từ, Nhà Xuất bản Bách Khoa Hà Nội - 2008

¹ 1m = 10² cm = 39,37" (inch) = 10⁶ μm = 10⁹ nm = 10¹⁰

² 1J = 10⁷ erg = 0,7 234.10²³ K = 0,6241.10¹⁹ eV

³ 1W = 10⁷ erg/s = 1,340.10⁻³ hp (sức ngựa)

⁴ 1Pa = 10 baries = 10⁻⁵ bar = 1,02.10⁻⁵ kG (lực) cm² = 7,49.10⁻³ Torrs = 1,45.10⁻⁴ psi

⁵ B: cảm ứng từ hay mật độ từ thông B = φ/S [Wb/m²]

⁶ H: từ trường, thông thường trong SI viết là μ₀H(T), 1T = 10⁴ Oe; 1A/m = 1,2566 μT

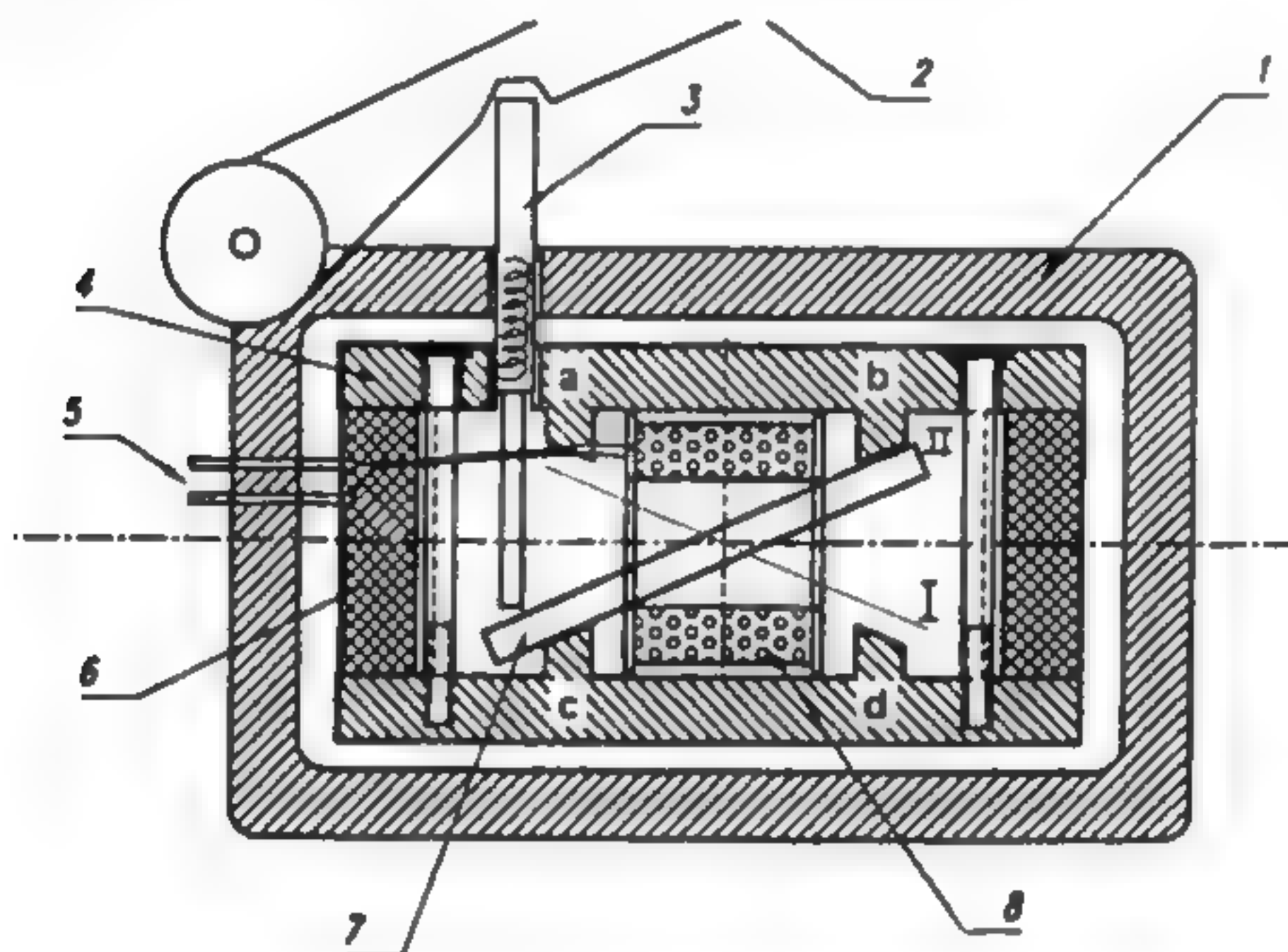
PHỤ LỤC 2

MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA NAM CHÂM Nd-Fe-B KHỎI

A) Nghiên cứu ứng dụng cho máy điểm hoả [1]

* Cấu tạo, nguyên lý làm việc của máy điểm hoả.

Cấu tạo máy điểm hoả được biểu diễn trên hình P3.1.



Hình P3.1. Cấu tạo máy điểm hoả.

1: Vỏ; 2: Cần bấm; 3: Thanh truyền lực; 4: Thanh dẫn từ (tĩnh) 5: Lối ra điện áp; 6: Nam châm; 7: Thanh dẫn từ (động); 8: Cuộn cảm ứng [1]

Nguyên lý làm việc như sau :

- Ở trạng thái ban đầu vị trí I, mạch từ được dẫn trong hệ gồm 2 vòng a-b-d-a và d-c-b-d, như vậy trên thanh dẫn động từ trường được đi từ N tới M.

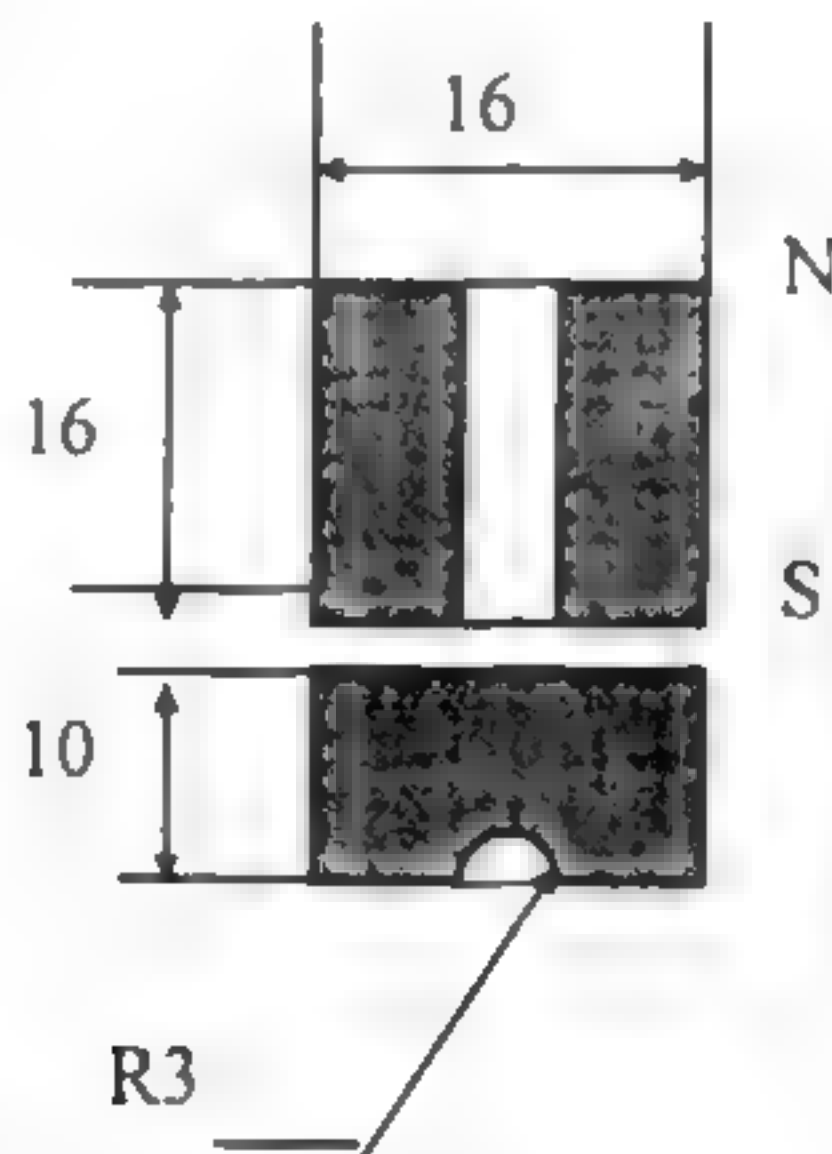
- Ấn cần bấm 2 đẩy thanh dẫn động (7) sang vị trí II, khi đó mạch từ trong hệ gồm 2 vòng a-c-d-a và b-a-c-b, như vậy trên thanh dẫn động từ trường đi từ M tới N, sự thay đổi hướng của từ trường trong

thời gian bám máy gây ra sức từ động cảm ứng E trong cuộn dây (8) và đưa tới lõi ra (5).

Độ rộng và biên độ xung ra phụ thuộc vào nhiều yếu tố như độ dẫn từ của thanh dẫn, năng lượng từ, điểm làm việc (cấu tạo) của viên nam châm, tốc độ biến thiên từ thông, số vòng dây trong cuộn cảm ứng... Tất cả các thông số này đã được thiết kế đối với nam châm loại AlNiCo sao cho biên độ từ $-4.2V$ đến $4.5V$ và độ rộng xung $2ms$. Xung điện áp này được dẫn tới một mạch ngoài có tổng trở cỡ 3Ω trong đó có sợi đốt của kíp mìn, dưới tác dụng của xung, sợi đốt bị cháy và phát ra tia lửa kích nổ phần thuốc trong kíp mìn.

***Thiết kế chế tạo nam châm thay thế.**

Do việc thiết kế chế tạo một máy điểm hoá mới cần phải có thời gian nên chúng tôi chỉ thiết kế chế tạo nam châm kết dính thay thế nam châm cũ (AlNiCo) mà vẫn giữ nguyên cấu trúc cơ khí và phần mạch từ của nó. Từ phần cấu tạo cho thấy giới hạn của viên nam châm cũ là $16 \times 16 \times 10mm$ (hình P3.2.)



Hình P3.2. Kích thước và phân cực từ của nam châm AlNiCo máy điểm hoá

Đường cong khử từ đối với nam châm kết dính được vẽ trên hình P3.3. Điểm làm việc WP cho năng lượng cực đại, điểm làm việc này tương ứng với tỷ số $B/\mu_0 H = -1,12$.

Theo công thức tính thừa số khử từ [19,20].

$$B/\mu_0 H = -L/d$$

trong đó L : chiều cao nam châm theo phương từ hoá

d : đường kính tương đối được tính theo công thức

$$d = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}}$$

A : diện tích mặt cắt ngang phương từ hoá của nam châm.

Để từ thông trong mạch lớn nhất diện tích A được giữ nguyên như đối với nam châm AlNiCo

$$A = 16 \cdot 10^{-5} \cdot \pi \cdot 3^2 = 145 \text{ mm}^2$$

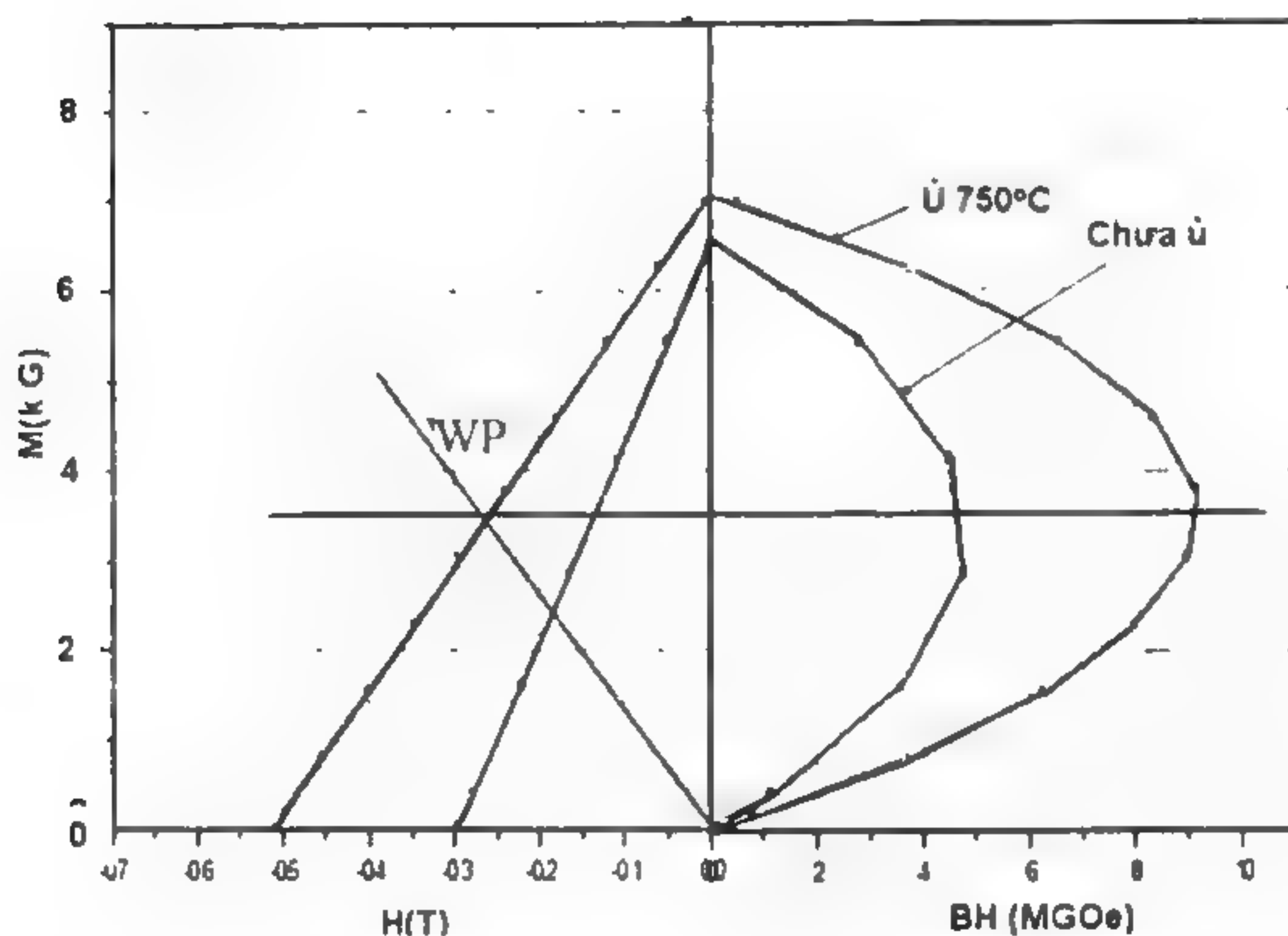
từ đó tính được $d = 13,6 \text{ mm}$.

So sánh với điểm làm việc WP có $L/d = 1,12$ tính được $L = 14,5 \text{ mm}$.

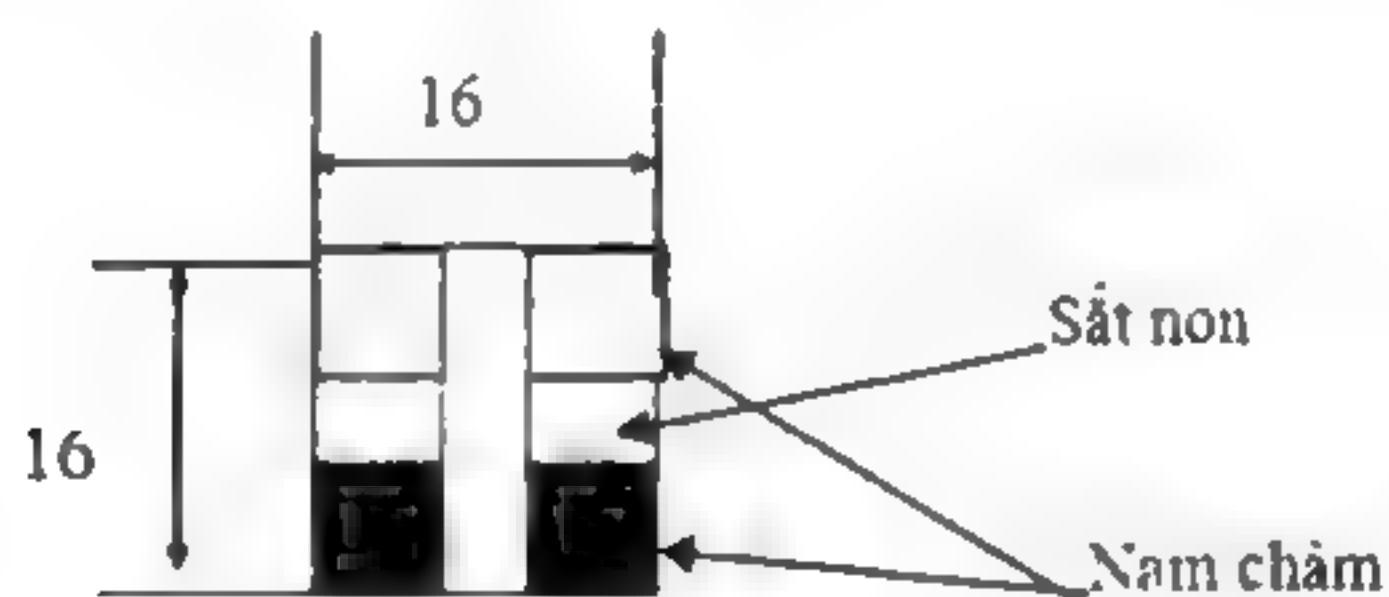
Tuy nhiên để tối ưu mạch từ đối với nam châm kết dính thì chiều cao của nam châm không nên vượt quá 8mm. Vì vậy để đạt được hiệu quả cao với nam châm này mà vẫn giữ được cấu trúc cơ khí của máy điểm hoá thì “cụm” nam châm thay thế phải có kết cấu như hình P3.4.

Lắp 2 “cụm” nam châm chế tạo được vào máy điểm hoá theo đúng sơ đồ và đo các thông số ra bằng Osilograph tại Trung tâm ITIMS được độ rộng xung 2ms và điện áp ra là 5V. Máy điểm hoá được đem thử nghiệm kích nổ kíp mìn tại nhà máy Z123 cho 5 kíp kết quả kích nổ 100%. Như vậy nam châm kết dính NdFeB hoàn toàn có thể sử dụng được cho máy điểm hoá.

Do nam châm kết dính là đẳng hướng nên việc chế tạo khuôn ép không phụ thuộc vào phương từ hoá, vì vậy khuôn ép được chế tạo theo thiết kế đơn giản nhất



Hình P3.3. Đường cong từ và điểm làm việc tối ưu của nam châm kết dính



Hình P3.4. Kết cấu cụm nam châm thay thế

B) Ứng dụng nam châm kết dính cho kim la bàn [1]

* Mục đích, ý nghĩa.

Đối với các kim la bàn hiện nay thường được chế tạo bằng vật liệu FeCrCo, các tính chất từ, cơ của vật liệu này được trình bày trên bảng 1.

Từ bảng 1. ta thấy kim nam châm FeCrCo có lực kháng từ rất thấp mà trong ứng dụng luôn ở trạng thái mạch từ hở nên rất nhanh bị thoái từ theo thời gian do đó hàng năm phải nạp từ lại, điều này rất bất tiện trong sử dụng. Mặt khác độ cứng của vật liệu lại rất cao mà kích thước kim mỏng (~0,4mm) vì vậy công nghệ cán, dập định hình gặp nhiều khó khăn do hay bị vỡ trục cán và khuôn dập.

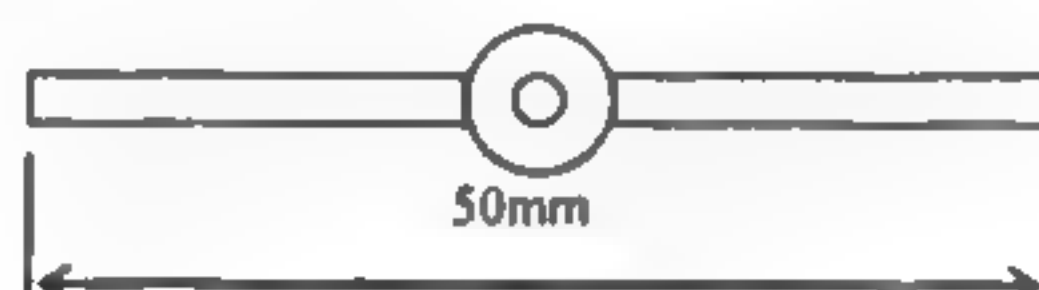
Bảng 1. Các thông số từ, cơ của kim nam châm FeCrCo

B_r (T)	H_c (Oe)	$(BH)_{\max}$ (MGOe)	Độ cứng (HRC)	Tỷ trọng (g/cm ³)	Từ trường đầu kim (Gauss)
1,1	580	3,5	60	8	200

Để khắc phục những nhược điểm của kim nam châm FeCrCo, việc nghiên cứu công nghệ chế tạo kim la bàn từ vật liệu băng (ribbon) để thay thế là rất cần thiết.

* Công nghệ chế tạo kim la bàn

Hình dạng và kích thước của kim được trình bày trên hình P3.5.



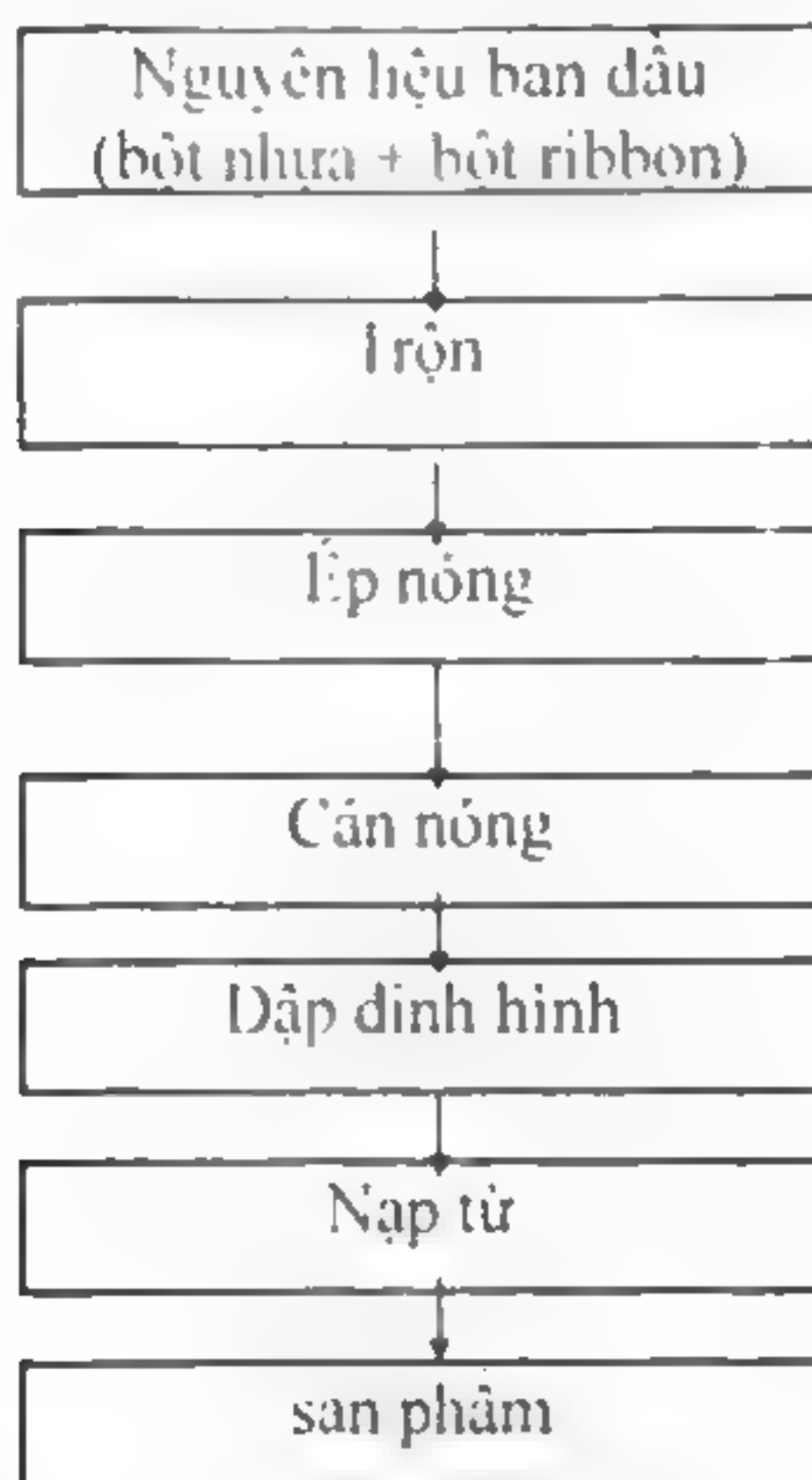
Hình P3.5. Kích thước kim la bàn

Do kích thước kim rất mỏng và dài, vì vậy chất kết dính vừa đảm bảo độ cứng cho kim nhưng không giòn. Keo epoxy dùng trong chế tạo nam châm kết dính thông thường không thể sử dụng được trong ứng dụng này. Chất kết dính được chọn là nhựa PE dạng bột. Sơ đồ công nghệ chế tạo kim la bàn được trình bày trên hình P3.6.

(1): Bột nhựa và ribbon được trộn theo tỷ lệ (khối lượng):

$$\text{nhựa} : \text{ribbon} = 1:15$$

(2): Ép nóng ở nhiệt độ 120°C với lực ép $1\text{T}/\text{cm}^2$.



Hình P3.6. Sơ đồ công nghệ chế tạo kim nam châm

(3): Cán nóng ở nhiệt độ 120°C cho tới đạt kích thước $0,4\text{ mm}$.

(4): Dập định hình.

(5): Nạp từ, từ trường cần nạp tối thiểu là 6 T

Do đường cong từ trễ bằng từ trường xung và các thông số khác của sản phẩm kim nam châm kết dính cho kết quả trên bảng 2.

Bảng 2 Các thông số từ, cơ của kim nam châm kết dính

B_r (T)	H_c (Oe)	$(BH)_{\max}$ (MGOe)	Độ cứng	Tỷ trọng (g/cm^3)	Từ trường đầu kim (Gauss)
0,35	4200	3,6	-	3.8	210

Từ bảng 2. ta thấy kim nam châm kết dính có lực kháng từ H_c rất cao, độ cứng thấp (không đo nhưng do kết dính bằng PE). Tỷ trọng thấp ($3,8\text{g}/\text{cm}^3$ so với $8\text{g}/\text{cm}^3$) làm tăng độ nhạy của la bàn đồng thời

công nghệ chế tạo lại hết sức đơn giản, do đó khắc phục được những nhược điểm mà kim FeCrCo gặp phải.

C) Nghiên cứu ứng dụng cho động cơ máy cắt cỏ [2]

Các thông số của máy cắt cỏ cũ của Nhật bằng máy nổ chạy xăng:

- Động cơ dung tích : 60cm^3 .
- Tiêu hao nhiên liệu : 0,7 lít/h.
- Trọng lượng động cơ : 5kg.

Ưu điểm: + Máy chạy khoẻ,
 + Có thể cắt cỏ ngắn sát mặt đất.

Nhược điểm: - Rung
 - Tiếng nổ lớn
 - Nhiều khói
 - Có nhiều sự cố gây nên hỏng.

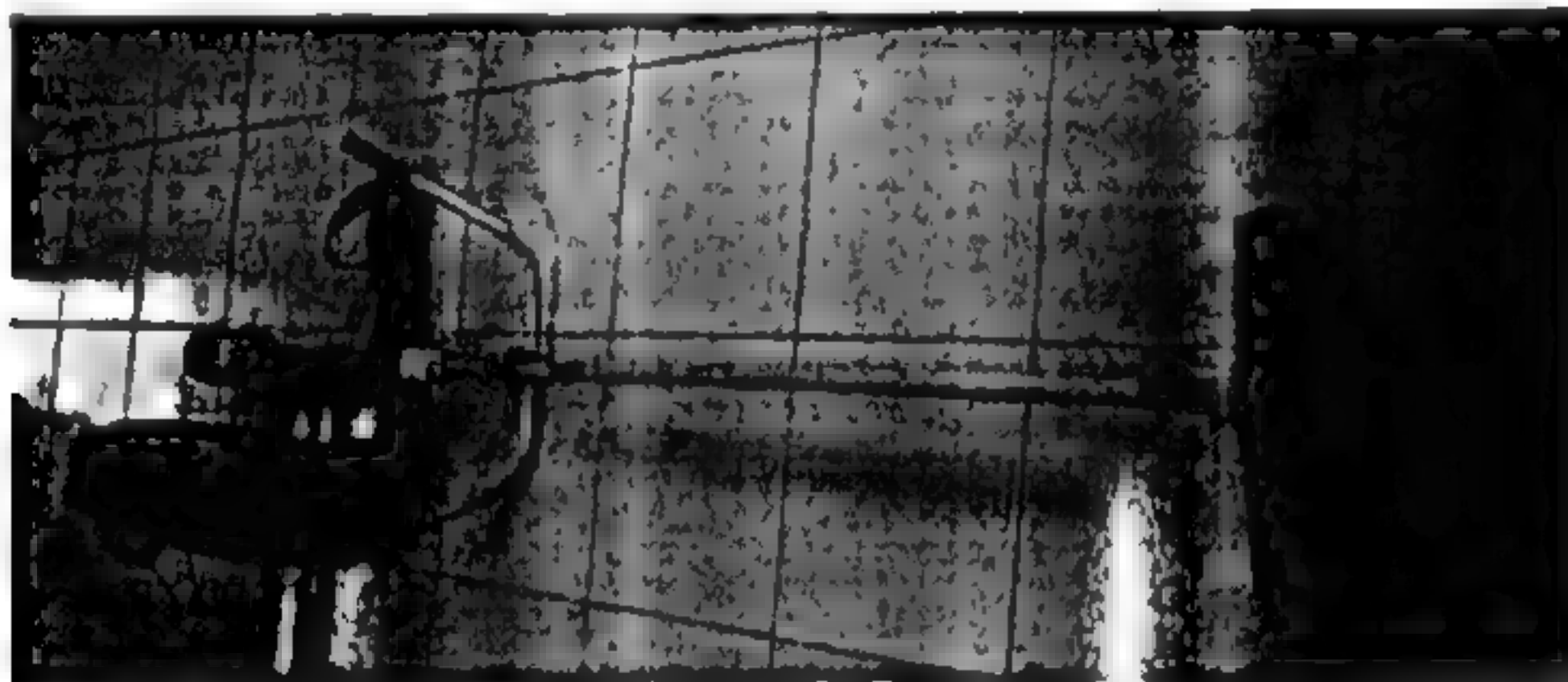


Hình P3.7. Ảnh roto và stato của động cơ thay thế cho máy cắt cỏ

Mục tiêu của nghiên cứu này là thay thế stato cuộn dây bằng stato nam châm kết dính NdFeB đã chế tạo được với các thông số:

- $(B_{II})_{\max} : 8,5 \text{MGOe}$
- Từ trường bề mặt : 0.25 Tesla.
- Tỷ trọng : $5,9 \text{g/cm}^3$. Và điểm làm việc của nam châm đã nghiên cứu thiết kế chế tạo nam châm thay thế.

Hình P3.7 trình bày ảnh của roto và stato của động cơ dây quấn và động cơ dùng nam châm kết dính NdFeB. Hình P3.8 trình bày ảnh của toàn bộ máy cắt cò sau khi đã thay động cơ xăng bằng động cơ điện một chiều dùng nam châm NdFeB.



Hình P3.8 Ảnh máy cắt cò sử dụng động cơ điện 1 chiều nam châm NdFeB

Các thông số của máy cắt cò sau khi thay thế động cơ máy nổ bằng động cơ điện 1 chiều dùng nam châm kết dính NdFeB

- Điện áp cấp 12 V.
- Dòng chạy có tải : 3A.
- Sử dụng ắc quy : 12V - 20A.
- Thời gian sử dụng 1 lần nạp: 6 h.

Ưu điểm:

- Động cơ chạy êm, không gây độc hại cho người sử dụng.
- Tiết kiệm chi phí nhiên liệu.

- Giảm giá thành thiết bị,
- Khởi động máy tức thời trong mọi điều kiện thời tiết (đối với máy nổ khi thời tiết lạnh rất khó khởi động).

Nhược điểm : Công suất cắt còn thấp hơn so với động cơ máy nổ

Tài liệu tham khảo:

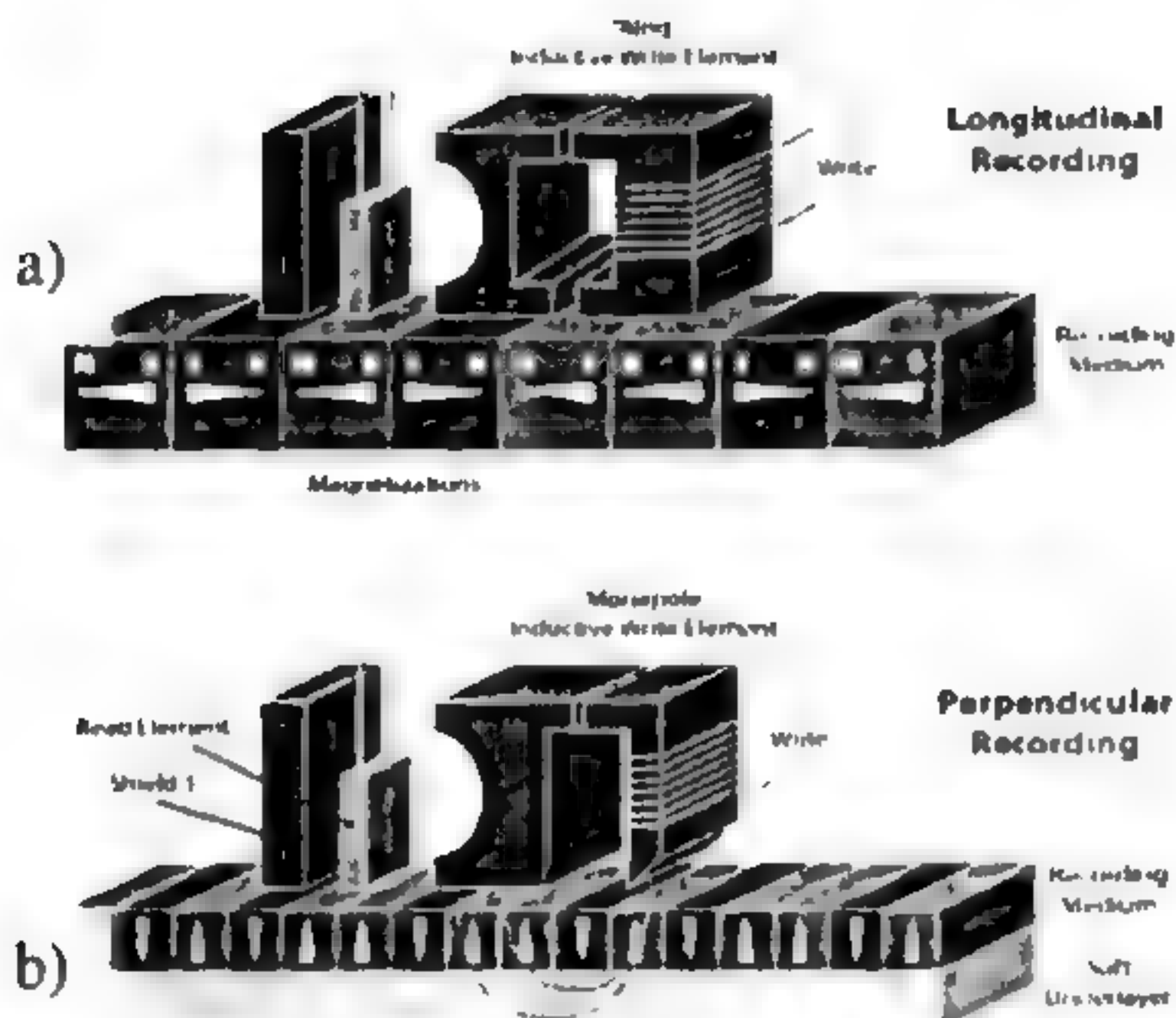
- [1] Tạ Văn Khoa, Luận án Thạc sỹ kỹ thuật, Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng nam châm kết dính NdFeB, (2001).
- [2] Lưu Tuấn Tài, báo cáo tổng kết đề tài cấp bộ : Nghiên cứu chế tạo nam châm kết dính loại NdFeB thay thế cho các nam châm AlNiCo, TiCoNiAl trong các thiết bị điện, mã số: B2001-59-03, thời gian thực hiện: 4/2001 – 4/2003

PHỤ LỤC 4

MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA MÀNG Nd-Fe-B [1-7]

* Ứng dụng màng Nd-Fe-B trong công nghệ ghi từ mật độ cao

Công nghệ ghi từ đã được nghiên cứu từ hơn một trăm năm nay với những bước phát triển mạnh mẽ từ dạng thanh ghi, băng từ, đĩa từ và ổ cứng máy tính, đặc biệt từ khi phát minh ra các loại đầu từ trở và từ trở khổng lồ. Theo thống kê, từ những năm 90 đến nay, mật độ ghi từ tăng bình quân hàng năm khoảng 60 % đến 100%. Vấn đề mà các nhà vật lý quan tâm là với tốc độ tăng mật độ ghi như vậy thì giới hạn cho kỹ thuật ghi, đọc sẽ là ở đâu. Có hai vấn đề được đặt ra: thứ nhất là giới hạn của tốc độ ghi dữ liệu, liên quan đến tốc độ tối đa mà mômen từ có thể đảo từ định hướng này sang định hướng khác, thứ hai là giới hạn mật độ mà thông tin có thể lưu giữ trong màng mỏng từ. Loại giới hạn này liên quan đến tỷ số tiếng ồn/ tín hiệu và vấn đề ổn định của bit thông tin có kích thước ngày càng nhỏ. Giải quyết tỷ số nhiễu/tín hiệu là một công việc rất phức tạp vì nó liên quan đến nhiều yếu tố như hình dạng bit thông tin, ảnh hưởng giữa các bit lân cận cũng như giữa các rãnh ghi lân cận, hệ thống cơ học và điện tử của hệ ghi - đọc, chứ không chỉ liên quan đến bản thân môi trường ghi. Tính ổn định nhiệt của bit thông tin là cực kỳ quan trọng vì môi trường ghi ngày càng mỏng. Một trong số những lời giải cho bài toán “siêu thuận từ” trong tương lai gần là phương pháp ghi vuông góc với những ưu điểm như: môi trường ghi có thể dày hơn, lực kháng từ có thể cao hơn cho phép kích thước hạt nhỏ hơn và tỷ lệ tín hiệu/nhiều tốt hơn. Bên cạnh việc hoàn thiện công nghệ ghi đọc, đồng thời tiến tới đưa công nghệ ghi vuông góc vào sử dụng (hình P4.1), các công nghệ mang tính đột phá như ghi từ sử dụng môi trường mẫu, sử dụng kỹ thuật đầu dò quét... cũng đang được nghiên cứu mạnh mẽ.



Hình P4.1. Sơ đồ nguyên lý ghi từ song song (a) và vuông góc (b)

❶ Một số thông số đặc trưng của vật liệu ghi từ

Hình P4.2 trình bày đường cong bán trễ và một số đặc trưng từ của vật liệu ghi từ.

trong đó:

* Độ vuông và phân bố trường đảo từ

- Độ vuông $S = M_r/M_s$
- Độ vuông kháng từ S^* liên hệ với phân bố trường đảo từ

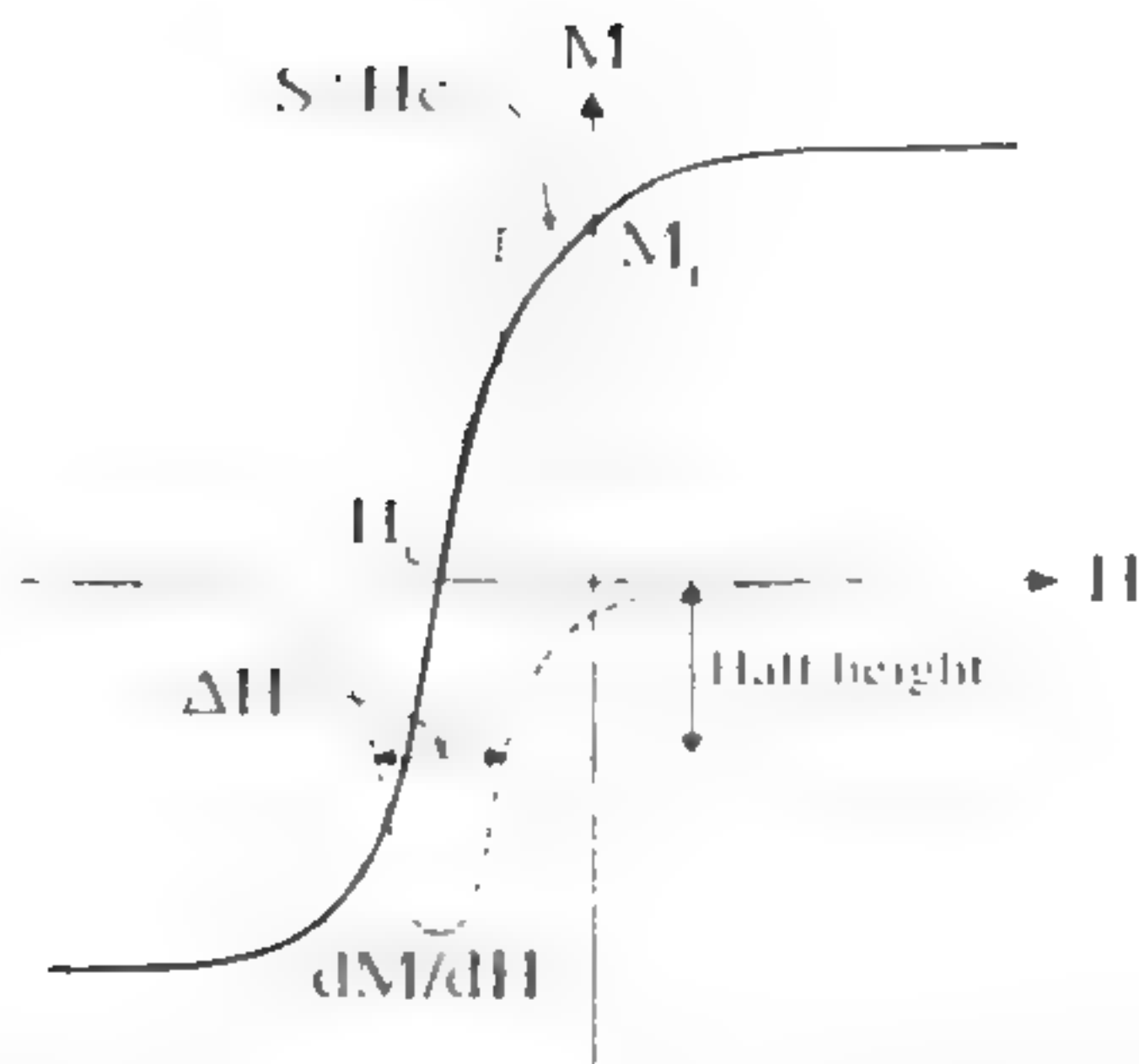
SFD

$$dM/dH \text{ (tại } H_c) = M_r/(H_c - S^*H_c) = M_r/H_c(1-S^*)$$

$$SFD = \Delta H/H_c$$

• Kích thước tối hạn cho các hạt từ

Ranh giới giữa quay kết hợp và không kết hợp: với các tham số thực tế, đường kính của hạt từ có trường tạo mầm cho cả hai kiểu quay kết hợp và không kết hợp là vào cỡ 15 - 20 nm.



Hình P4.2. Các thông số đặc trưng cho vật liệu ghi từ

*** Hiệu ứng siêu thuận từ**

Đối với môi trường ghi từ, thông tin (từ dư) được lưu giữ bởi rào chắn năng lượng dị hướng của hạt từ. Rào chắn năng lượng giữ mô men từ dư theo phương trục dễ. Khi không có trường ngoài, rào chắn này vào cỡ KV , trong đó K - hằng số dị hướng, V - thể tích hạt. Mặt khác năng lượng nhiệt kT luôn có xu hướng phá vỡ định hướng của mô men từ (k - hằng số Boltzmann, T -nhiệt độ). Kết quả là mô men từ sẽ bị phân rã theo thời gian. Sự phân rã này có thể biểu diễn thông qua thời gian hồi phục τ như sau.

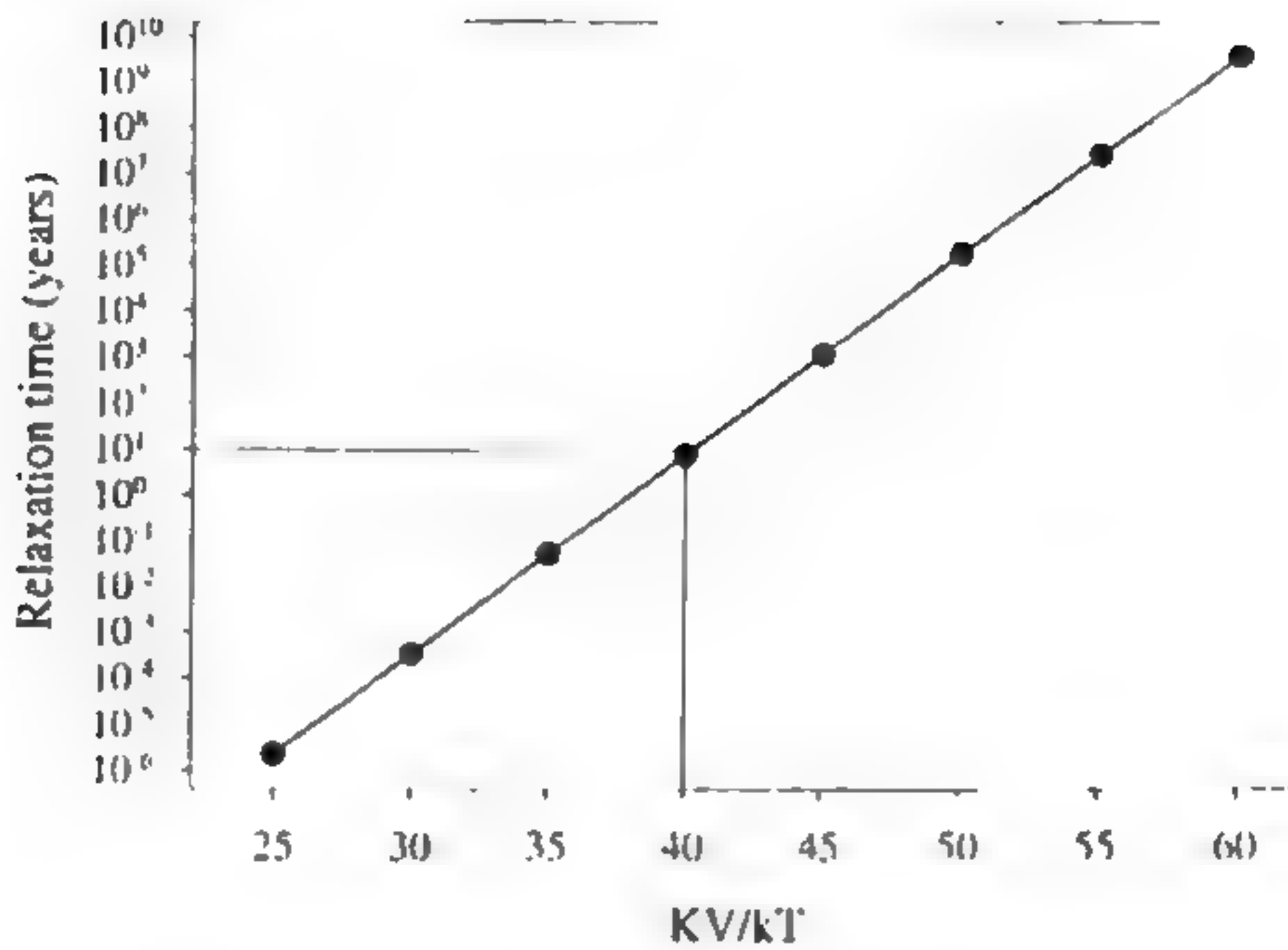
$$\tau = \tau_0 \exp (K_{eff}V / kT)$$

τ_0 - thời gian hồi phục của hệ spin cỡ 10^{-8} giây

K_{eff} - năng lượng dị hướng hiệu dụng

V - thể tích hạt ($\pi/6D^3$)

Thời gian hồi phục τ xác định mức độ ổn định của môi trường ghi từ. Khi kích thước thay đổi hạt từ có thể chuyển rất nhanh từ trạng thái ổn định sang trạng thái không ổn định siêu thuận từ (hình P4.3)



Hình P4.3. Thời gian hồi phục như một hàm của tỷ số KV/kT

Tỷ số KV/kT thường được dùng để đánh giá tính ổn định của môi trường ghi từ ở từ trường bằng không. Tỷ số này phải đủ lớn để không bị mất thông tin. Nếu tỷ số này nhỏ hơn một giá trị xác định, trạng thái từ dư của môi trường ghi từ sẽ không ổn định và hạt từ được gọi là siêu thuận từ. Trong trạng thái này, mô men từ của vật liệu do kích thích nhiệt sẽ không định hướng song song với nhau như trong trạng thái thuận từ.

Nếu coi $\tau_{crit} = 100$ giây thì $KV/kT = 25$, tỷ số này được gọi là giới hạn siêu thuận từ.

Với một vật liệu ghi từ tốt tỷ số này thường lớn hơn 40 tương đương với thời gian hồi phục khoảng 10 năm. Tuy nhiên trong thực tế môi trường ghi từ bao gồm nhiều các hạt từ tương tác với nhau, do đó quá trình đảo từ thông thường là không kết hợp. Khi đó thể tích V sẽ không phải là thể tích của hạt mà là thể tích hiệu dụng V_{eff} (có thể nhỏ hơn hoặc lớn hơn thể tích hạt).

Để tăng độ ổn định của môi trường ghi từ phải tăng tích số KV_{eff} . Chúng ta có thể tăng K và (hoặc) V_{eff} . Tuy nhiên tăng thể tích hạt (tăng

thể tích vật lý của hạt hoặc tăng tương tác giữa các hạt) sẽ dẫn đến sự suy giảm mật độ ghi và sự gia tăng tiếng ồn. Do đó kích thước hạt của môi trường ghi phải được tối ưu hoá sao cho đủ nhỏ nhưng không quá sát tới giới hạn siêu thuận từ, đồng thời, vật liệu phải có dị hướng lớn.

❷ Vật liệu có dị hướng lớn sử dụng trong ghi từ mật độ cao.

Màng mỏng ứng dụng trong ghi từ mật độ cao cần thoả mãn hai điều kiện: khả năng ghi của đầu từ và tính ổn định nhiệt của thông tin. Bảng P4.1 trình bày một số tính chất của các vật liệu có thể đáp ứng cho công nghệ ghi từ mật độ cao.

Bảng P4.1. Một số vật liệu có K_u lớn cho phép kích thước hạt cỡ $D_p < 10$ nm và $\tau \sim 10$ năm (D, $\tau = 1/4\gamma_w M_s^2$ kích thước hạt đơn đô men, $D_p = (60k_B T/K_u)^{1/3}$ kích thước hạt bền nhỏ nhất) [5]

Hệ hợp kim	Vật liệu	K_u (10^7 erg/cm^3)	M_s (emu/cm ³)	H_k (kOe)	T_C (K)	D_C (μm)	D_p (nm)
Co-	CoPtCr	0.2	298	13.7	-	0.89	10.4
	Co	0.45	1400	6.4	1404	0.06	8.0
	Co ₃ Pt	2.0	1100	36	-	0.21	4.8
L1 ₀	FePd	1.8	1100	33	760	0.20	5.0
	FePt	6.6-10	1140	116	750	0.34	3.3
	CoPt	4-9	800	123	840	0.61	3.6
	MnAl	1.7	560	69	650	0.71	5.1
RE-TM	Fe ₁₄ Nd ₂ B	4.6	1270	73	585	0.23	3.7
	SmCo ₅	11-20	910	240	1000	0.71	2.7

Vật liệu SmCo₅ hay FePt có dị hướng khá lớn, cho phép giới hạn siêu thuận từ giảm tới 2,5 nm. Vì mật độ ghi (AD: areal density) tỷ lệ với $1/D_p^2$, nếu chỉ tính đến sự ổn định của hạt từ đối với các kích thích nhiệt thì hai loại vật liệu trên có thể cho mật độ ghi đạt tới cỡ Tbit/in².

Tuy nhiên, dị hướng lớn của vật liệu đòi hỏi trường ghi của đầu từ phải đạt tới giá trị 10-100 kOe. Vật liệu $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ có dị hướng từ đủ lớn, đồng thời có M_s rất lớn nên có thể tăng cường độ tín hiệu.

Tuy nhiên, việc nghiên cứu chế tạo màng Nd-Fe-B có cấu trúc và tính chất từ đủ để đáp ứng được cho công nghệ ghi từ mật độ cao vẫn còn là vấn đề đang được tiếp tục nghiên cứu do khả năng dễ bị ô xi hoá của loại vật liệu này.

*** Ứng dụng màng Nd-Fe-B trong công nghệ vi điện cơ (MEMS - Microelectromechanical system)**

Hệ thống vi điện cơ bao gồm: các hệ khởi động điện cơ, sen sơ, vi động cơ (kích thước cỡ micromet), các bơm mini và các linh kiện khác. Nguyên lý của các thiết bị này dựa trên cơ sở từ tĩnh, điện tĩnh, điện giảo, từ giảo và điện từ. Trong đó, nguyên lý điện từ có độ ổn định cao, lực tác dụng lớn, thường có giá thành hạ và điện áp cần thiết để điều khiển thấp, do đó nguyên lý này được ứng dụng rộng rãi hơn cả. Một số ứng dụng trong công nghệ MEMS đòi hỏi màng mỏng từ cứng có chiều dày cỡ vài trăm nm, trong khi một số ứng dụng lại cần chiều dày cỡ vài micromet, thậm trí đến vài chục micromet.

Một số tiêu chí để lựa chọn vật liệu từ cứng để làm màng mỏng trong công nghệ MEMS là:

1. Các đặc trưng từ: Lực kháng từ đủ lớn, từ dư càng cao càng tốt, tích năng lượng từ cực đại càng cao càng tốt, nhiệt độ Curie đủ cao và các hệ số phụ thuộc nhiệt độ của H_c và M_r càng thấp càng tốt.
2. Có thể phù hợp với công nghệ MEMS: lắng đọng bằng phún xạ hoặc bốc bay, ăn mòn khô hoặc ướt, nhiệt độ ủ phù hợp.
3. Có ổn định trong môi trường tốt: ổn định về cơ tính (liên kết tốt với đế, bền trong điều kiện rung động va đập, không gây ứng suất với đế và các lớp khác trong linh kiện), ổn định hoá

học (độ ăn mòn thấp), ổn định cấu trúc và tính chất trong khoảng nhiệt độ làm việc.

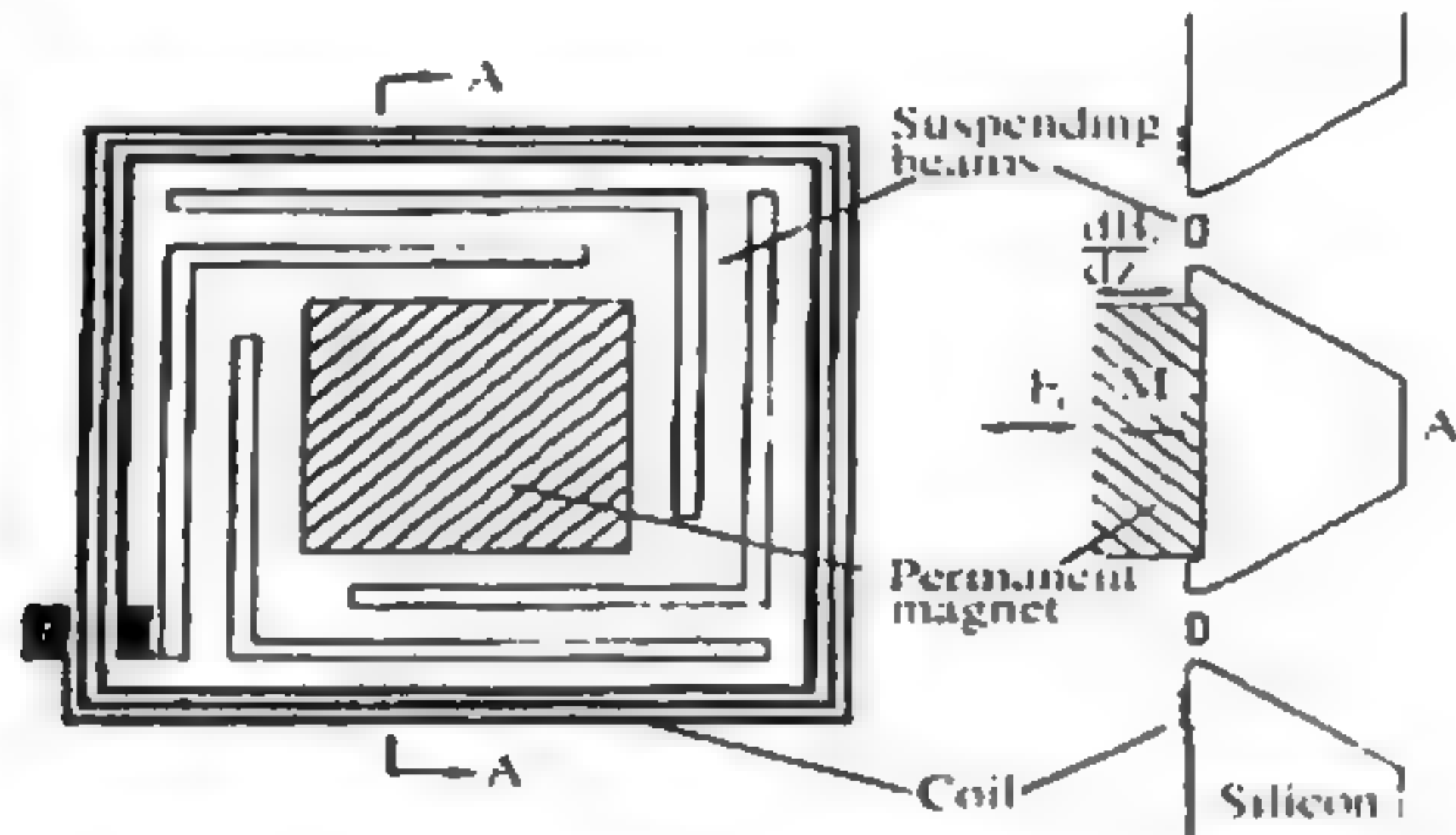
Bảng P4.2 trình bày một số màng mỏng từ cứng là đối tượng có thể sử dụng trong công nghệ MEMS. Trong đó tích năng lượng từ cực đại là yếu tố được quan tâm nhất để lựa chọn. Gần đây, các loại màng từ cứng mới trên cơ sở đất hiếm - kim loại chuyển tiếp như γ -SmCo₅, Nd(Fe,Ti)₁₂N_x, Nd₂Fe₁₄B - Fe, SmCo₅-Co đang được nghiên cứu phát triển mạnh mẽ do chúng có tích năng lượng từ cực đại cao. Trong thực tế, để một linh kiện MEMS có đặc tính làm việc tốt, tính chất từ không phải là yếu tố quyết định bởi vì các yếu tố khác như hệ số giãn nở nhiệt, độ ổn định theo môi trường, đặc tính cơ học cũng là những yếu tố hết sức quan trọng ảnh hưởng đến tính chất của linh kiện.

Bảng P4.2 Tính chất từ của một số màng mỏng từ cứng ứng dụng trong công nghệ MEMS

PM films	B_r (kG)	H_c (kOe)	$(BH)_m$ (MGOe)
SmCo ₅	8	23	18
Sm ₂ (Co,Fe,Zr) ₁₇	9-11	7	21-28
Nd ₂ Fe ₁₄ B	7-12	8-15	20-40
Nd(Fe,Ti) ₁₂ N _x	12-15	8.7	46.3
PtCo/Ag		1-17	
Pt/Fe	10	10	40
CoNiMnP	2-3	0.8-1.3	1.8
CoCrTaX	7-9	2-4	
FeCrCo	8-12	0.7	
MnAl	4-5	3	
Resin + RPM	8-10	8.5	8-19
Resin + Ferr.	3	4	2-4
Ba/Sr-ferrite	2-3	3-4	3-5
γ -Fe ₂ O ₃	3	2-4	

Cho đến nay, cũng đã có khá nhiều công trình nghiên cứu về màng mỏng từ cứng Nd-Fe-B được công bố trên thế giới. Tuy nhiên, các đặc trưng từ lại tương đối khác nhau giữa các nhóm. Điều này bởi một thực tế rằng màng mỏng được chế tạo ở những phòng thí nghiệm

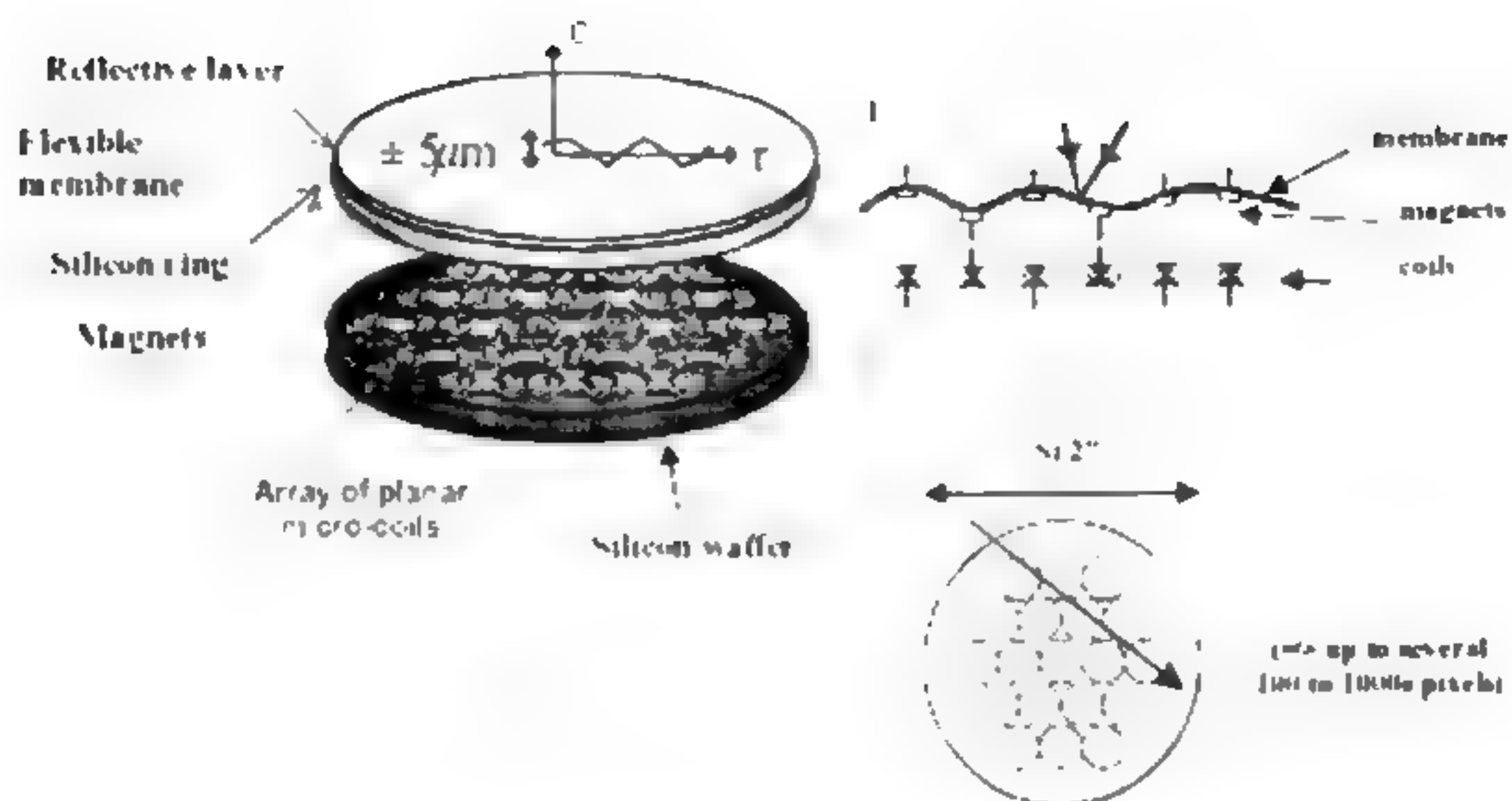
khác nhau thì sẽ có cấu hình của thiết bị khác nhau, vật liệu bia khác nhau, bản chất lớp đệm khác nhau, để khác nhau và thậm trí độ sạch của khí phun xạ khác nhau. Điều quan trọng mà các tác giả đã đạt được là tích năng lượng từ cực đại của các màng chế tạo có giá trị khá cao (nằm trong khoảng 15 - 20 MGOe) để có thể ứng dụng trong các linh kiện cụ thể.



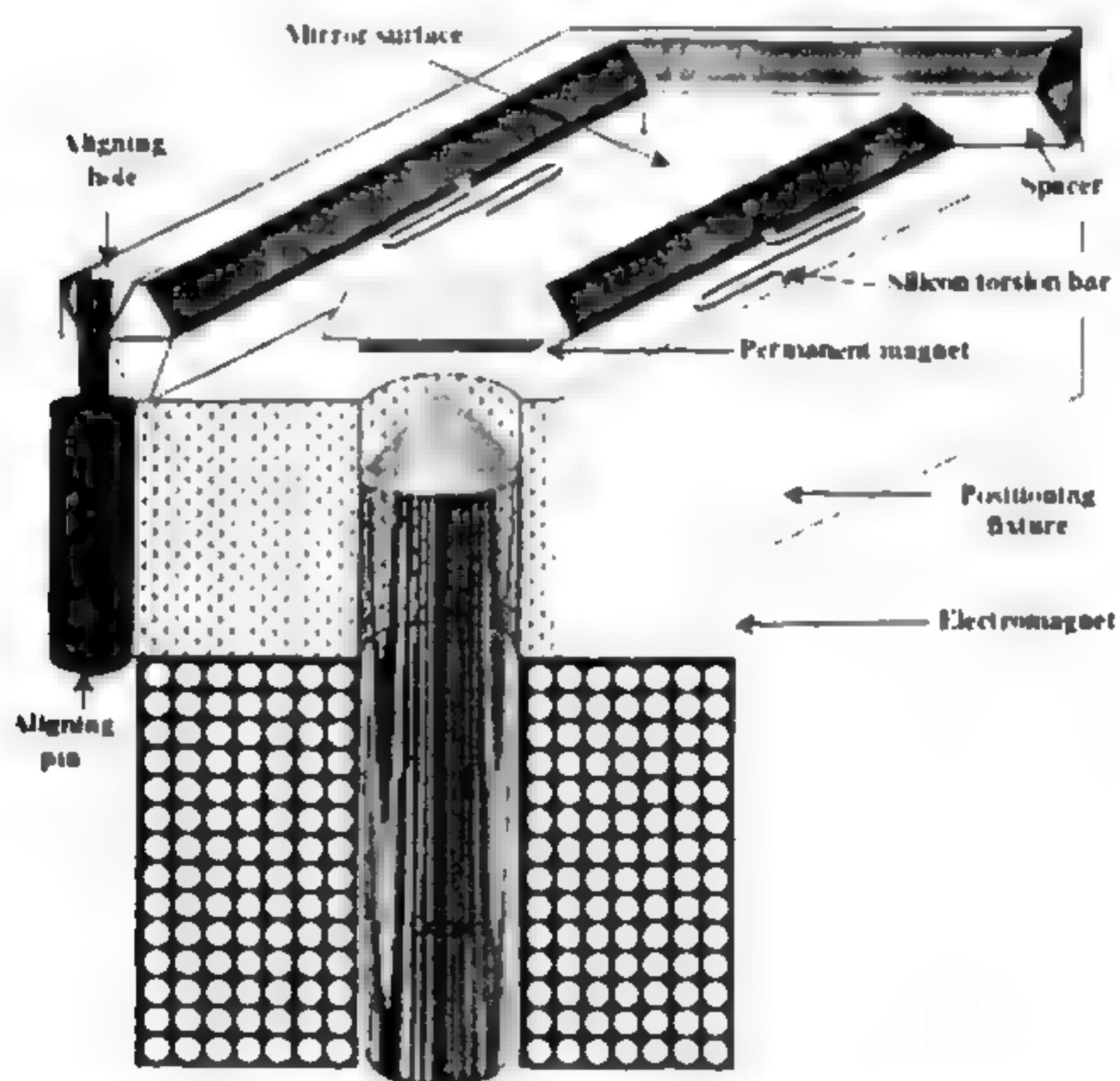
Hình P4.4. Sơ đồ nguyên lý của bộ khởi động điện từ

Hình P4.4 trình bày sơ đồ nguyên lý của bộ khởi động điện từ bao gồm cuộn dây và màng mỏng từ cứng. Khi cường độ và hướng của dòng điện thay đổi, độ dịch chuyển và hướng của khối M cũng thay đổi tương ứng tạo nên dao động với tần số và cường độ mong muốn.

Hình P4.5 trình bày sơ đồ ứng dụng của màng nam châm Nd-Fe-B trong hệ gương vi dịch chuyển. Với kết cấu như hình P4.5, khi cường độ và hướng của các dòng điện trong các cuộn dây thay đổi sẽ tác động điện từ với màng mỏng nam châm và dẫn tới góc nghiêng của mặt gương thay đổi so với phương vuông góc bởi bề mặt. Sự thay đổi góc nghiêng này có thể cả 3 chiều không gian. Vì vậy, nếu có một tổ hợp nhiều gương, bằng cách thay đổi góc nghiêng một cách vi mô của từng gương một sẽ thu được sự hội tụ hay nhiễu xạ của các chùm sáng.

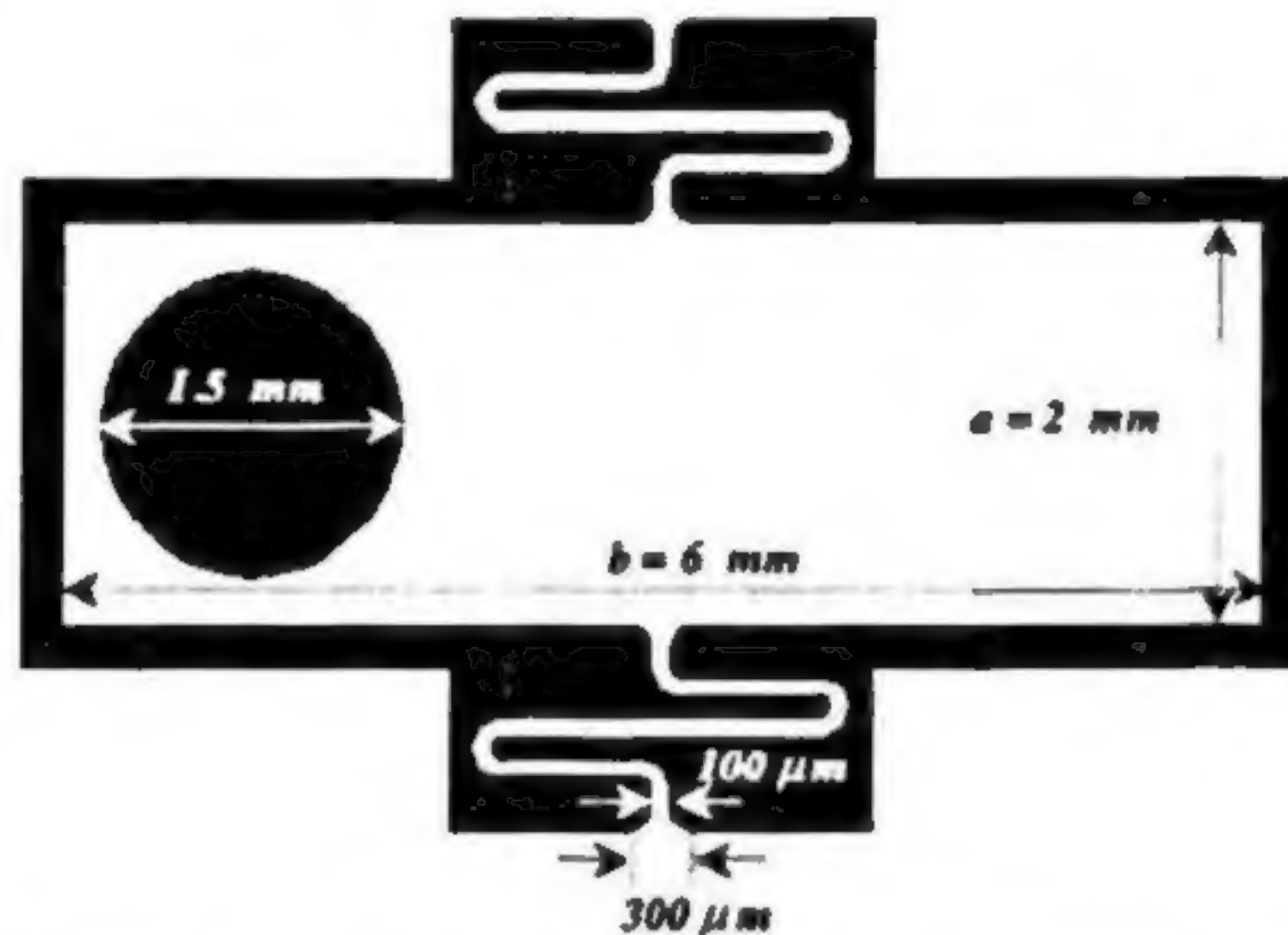


Hình P4.5 Sơ đồ ứng dụng của màng NdFeB trong hệ gương vi dịch chuyển



Hình P4.6 Sơ đồ của hệ quét vi gương dịch chuyển hai chiều

Màng mỏng từ cứng đã được Hyoungh J Cho và Chong H Ahn ứng dụng trong hệ quét vi gương hai chiều (hình P4.6 và P4.7). Nguyên lý làm việc của hệ như sau: Khi thay đổi chiều và cường độ dòng điện trong cuộn nam châm điện, lực tác động lên màng mỏng từ cứng sẽ có hướng và cường độ thay đổi dẫn đến bề mặt gương bị nghiêng với góc khác nhau. Bằng cách đó, nếu giữ nguyên phương của tia sáng tới bề mặt gương thì ta sẽ thu được tia phản xạ có phương thay đổi theo góc quét mong muốn.

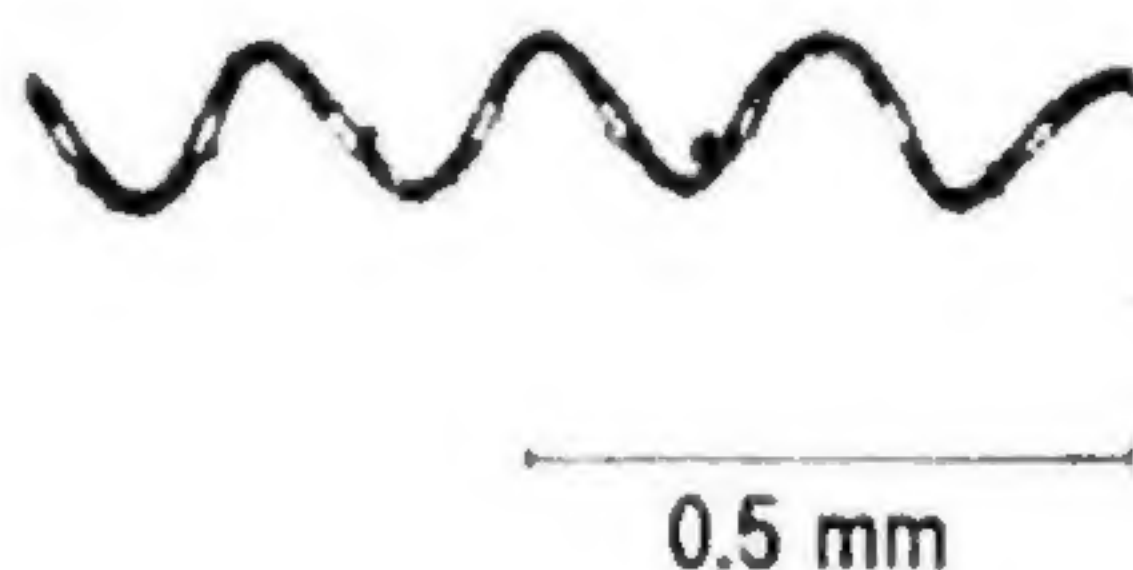


Hình P4.7. Kích thước bề mặt gương, màng nam châm và thanh đàn hồi

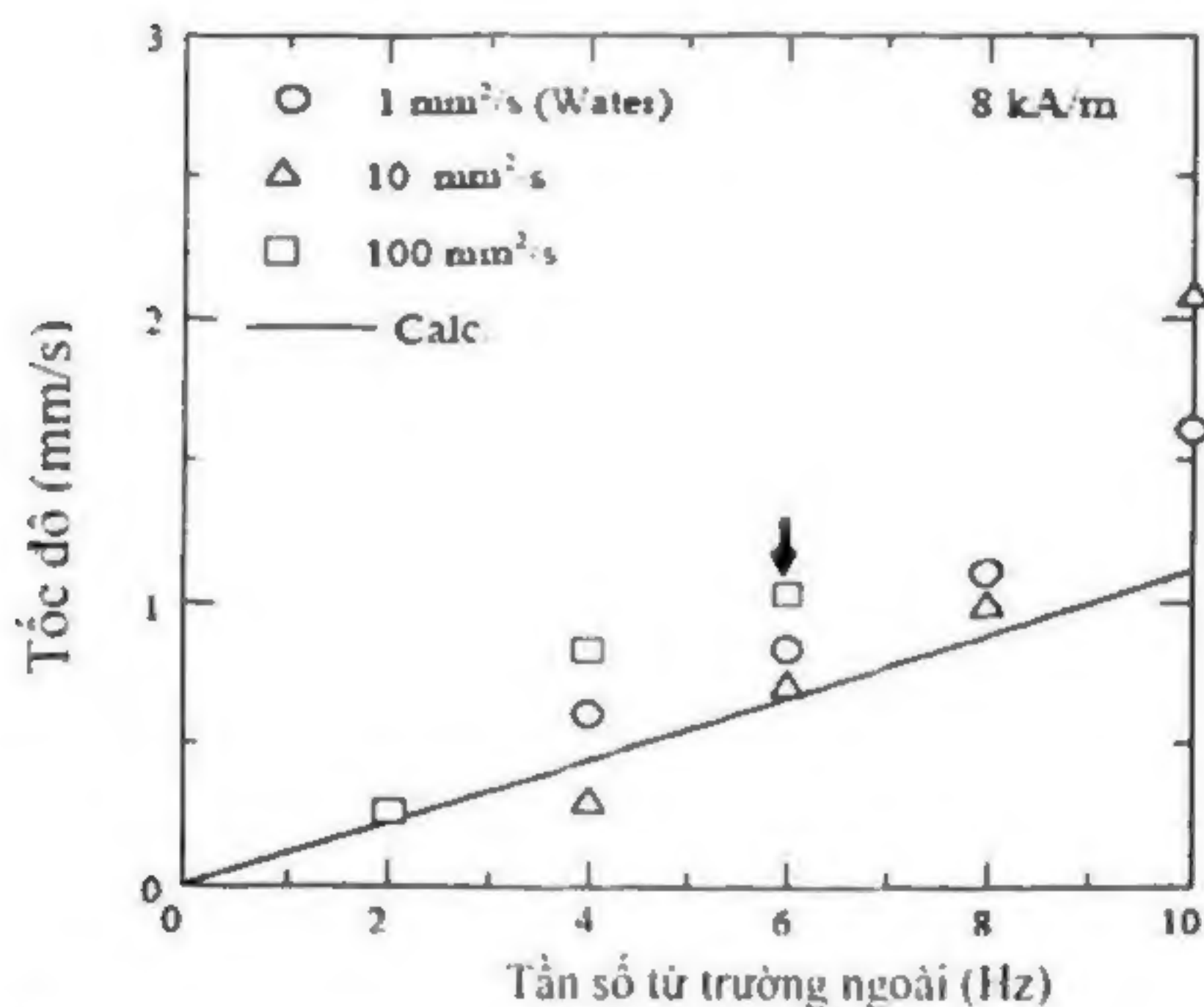
Hình P4.8 trình bày ảnh của một động cơ mini bơi không dây có dạng chiếc lò xo. Động cơ được chế tạo từ sợi dây vonfram có đường kính 20 μm được phủ một lớp Nd-Fe-B có chiều dày vài micron mét bằng phương pháp phun xạ xung laze. Động cơ có đường kính 0,14 mm và chiều dài 1 mm. Lớp từ cứng Nd-Fe-B được từ hoá theo phương hướng kính với lõi vonfram.

Nguyên lý làm việc của động cơ mini như sau: Toàn bộ động cơ được đặt trong môi trường chất lỏng (ví dụ đặt trong mạch máu để dẫn động thuốc hoặc kiểm tra điểm tắc mạch máu). khi có từ trường ngoài, hướng theo phương hướng kính với động cơ, quay với một tần số nhất định sẽ tác động lên lớp Nd-Fe-B bằng lực tương tác từ làm cho động cơ quay xung quanh trục của nó. Do động cơ có kết cấu dạng lò xo

nên sẽ sinh ra lực đẩy của chất lỏng làm động cơ chuyển động mà không cần tác động trực tiếp. Đường cong phụ thuộc của tốc độ dịch chuyển của động cơ vào tần số của từ trường ngoài trong 3 môi trường có độ nhớt động học khác nhau ($1 \text{ mm}^2/\text{s}$, $10 \text{ mm}^2/\text{s}$, $100 \text{ mm}^2/\text{s}$) được trình bày trên hình P4.9. Đường liền nét là kết quả tính toán. Kết quả cho thấy động cơ có thể phù hợp tốt cho ứng dụng mà không cần nguồn cấp điện, cáp dẫn và hệ điều khiển nằm trong máy.



Hình P4.8. Ảnh của động cơ mini bơi không dây



Hình P4.9. Đường cong phụ thuộc của tốc độ dịch chuyển của động cơ mini vào tần số của từ trường ngoài trong 3 môi trường có độ nhớt động học khác nhau. Đường liền nét là kết quả tính toán

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, W. Lee, M.F. Toney, M. Schwickert, J.U. Thiele, M.F. Doerner, IEEE Trans. Magn. 36, (2000).
- [2] K. Ouchi, N. Honda, IEEE Trans. Magn 36 ,(2000).
- [3] R.L. White, JMMM 209, (2000).
- [4] R. Wood, Y. Sonobe, Z. Jin, B. Wilson, JMMM 235, (2001).
- [5] K. O'Grady, H. Laidler, JMMM 200, (1999).
- [6] G. C. Hadjipanayis, Magnetic Storage Systems Beyond, (2000).

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

16 Hàng Chuối - Hai Bà Trưng - Hà Nội

Điện thoại: Biên tập-Chế bản (04) 39714896;

Hành chính: (04) 39714899 ; Tổng Biên tập (04) 39714897;

Fax: (04) 39714899

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc: PHÙNG QUỐC BẢO

Tổng biên tập: PHẠM THỊ TRÂM

Biên tập: THÂN ĐỨC HIẾN

Chế bản: NGUYỄN THÀNH HUY

Trình bày bìa: NGUYỄN THÀNH HUY

Đôi tác liên kết xuất bản:

TÁC GIẢ

SÁCH LIÊN KẾT

Hợp chất liên kim loại Nd-Fe-B dạng khối và màng

Mã số: 1L- 130ĐH2010

In 200 cuốn, khổ 16 x 24 cm tại Công ty CP In Hà Nội

Số xuất bản: 165 - 2010/CXB/20 - 35/ĐHQGHN, ngày 08/2/2010

Quyết định xuất bản số: 130LK-TN/XB

In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2010.